# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-249836

(43)Date of publication of application: 06.09.2002

(51)Int.Cl.

C22C 14/00

B22F 3/10

C22F 1/18

1/00 // B22F

> C22F 1/00

(21)Application number: 2001-387666

(71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV

LAB INC

(22)Date of filing:

20.12.2001

(72)Inventor:

**FAN JONHAN** 

**FURUTA TADAHIKO** NISHINO KAZUAKI

SAITO TAKU

(30)Priority

Priority number: 2000386949

Priority date: 20.12.2000

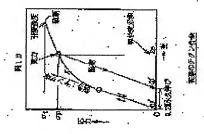
Priority country: JP

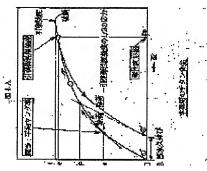
## (54) TITANIUM ALLOY HAVING HIGH ELASTIC DEFORMABILITY AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium alloy having high elastic deformability.

SOLUTION: The titanium alloy has ≥950 MPa tensile elastic limit strength and ≥1.6% elastic deformability and can be obtained by performing the following steps: a cold working step where cold working at ≥10% is applied to titanium-alloy stock having a composition consisting of group Va elements and the balance essentially titanium; and an aging treatment step where the resultant cold rolled stock is subjected to aging treatment of 8.0-18.5 Larson- Miller parameters P at 150-600° C treating temperature. Owing to its high elastic deformability and high tensile elastic limit strength, this titanium alloy can be widely used for various products.





26 € 4v

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1]A titanium alloy which has the high elasticity deformability to which \*\*\*\* elastic limit intensity is characterized by elastic deformation ability being not less than 1.6% in 950 or more MPa by Va fellows (vanadium fellows) element and the remainder consisting of titanium (Ti) substantially.

[Claim 2] The titanium alloy according to claim 1 which contains said Va group element 30 to 60% when the whole is made into 100% (mass percentage: it is the same as that of the following).

[Claim 3] The titanium alloy according to claim 1 or 2 which contains in total one or more sorts of elements in a metallic element group which consists of a zirconium (Zr), hafnium (Hf), and a scandium (Sc) 20% or less when the whole is made into 100%.

[Claim 4] The titanium alloy according to claim 1 which contains in total one or more sorts of elements in a metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc so that the sum total with one or more sorts of elements in this metallic element group may be 30 to 60% about 20% or less and said Va group element when the whole is made into 100%.

[Claim 5] The titanium alloy according to any one of claims 1 to 4 containing one or more kinds of elements in a metallic element group which consists of chromium (Cr), molybdenum (Mo), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), and nickel (nickel).

[Claim 6] The titanium alloy according to claim 5 said Cr and said whose Mo are 20% or less, respectively and in which said Mn, said Fe, said Co, and said nickel are 10% or less, respectively when the whole is made into 100%.

[Claim 7]The titanium alloy according to any one of claims 1 to 6 containing aluminum (aluminum).

[Claim 8] The titanium alloy according to claim 7 in which said aluminum is 0.3 to 5% when the whole is made into 100%.

[Claim 9] The titanium alloy according to any one of claims 1 to 8 which contains 0.08 to 0.6% of oxygen (O) when the whole is made into 100%.

[Claim 10] The titanium alloy according to any one of claims 1 to 9 which contains 0.05 to 1.0% of carbon (C) when the whole is made into 100%.

[Claim 11] The titanium alloy according to any one of claims 1 to 10 which contains 0.05 to 0.8% of nitrogen (N) when the whole is made into 100%.

[Claim 12] The titanium alloy according to any one of claims 1 to 11 which contains 0.01 to 1.0% of boron (B) when the whole is made into 100%.

[Claim 13]A cold working process which adds not less than 10% of cold work to titanium alloy field material which Va group element and the remainder become from titanium substantially, It is the Larson Miller (Larson-Miller) parameter P (henceforth) at a range whose treatment temperature is 150 \*\* - 600 \*\* at cold work material obtained after this cold working process. "The parameter P" is only called. It passes through an aging treatment process of performing

aging treatment used as 8.0-18.5, and is a titanium alloy given in either of manufacture \*\*\*\* claims 1-12.

[Claim 14] The titanium alloy according to claim 13 said whose parameters P of said aging treatment process are 8.0-12.0 in a range in which said treatment temperature is 150 \*\* - 300 \*\*, in which said \*\*\*\* elastic limit intensity is 1000 or more MPa, and said elastic deformation ability is not less than 2.0% and whose average Young's modulus is 75 or less GPa.

[Claim 15] The titanium alloy according to claim 13 in which said parameters P of said aging treatment process are 12.0-14.5 in a range in which said treatment temperature is 300 \*\* - 450 \*\* and whose average Young's modulus said \*\*\*\* elastic limit intensity is 1400 or more MPa, and is 95 or less GPa.

[Claim 16]A manufacturing method of a titanium alloy characterized by comprising the following.

A cold working process which adds not less than 10% of cold work to titanium alloy field material which Va group element and the remainder become from titanium substantially. It consists of an aging treatment process of performing aging treatment from which the parameter P is set to 8.0–18.5 in the range whose treatment temperature is 150 \*\* – 600 \*\* to cold work material obtained after this cold working process, High elasticity deformability to which \*\*\*\* elastic limit intensity is characterized by elastic deformation ability manufacturing a titanium alloy used as not less than 1.6% by 950 or more MPa.

[Claim 17]Said \*\*\*\* elastic limit intensity is 1000 or more MPa, said parameters P of said aging treatment process are 8.0–12.0 in a range in which said treatment temperature is 150 \*\* – 300 \*\*, and said elastic deformation ability of said titanium alloy is not less than 2.0%, A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 16 whose average Young's modulus is 75 or less GPa.

[Claim 18]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 16 in which said parameters P of said aging treatment process are 12.0-14.5 in a range in which said treatment temperature is 300 \*\* - 450 \*\* and whose average Young's modulus of said titanium alloy said \*\*\*\* elastic limit intensity is 1400 or more MPa, and is 95 or less GPa.

[Claim 19]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 18 which contains said Va group element 30 to 60% when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 20]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 19 which contains in total one or more sorts of elements in a metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc 20% or less when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 21]When the whole is made into 100%, said titanium alloy field material in total one or more sorts of elements in a metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc 20% or less, A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 18 which contains said Va group element so that the sum total with one or more sorts of elements in this metallic element group may be 30 to 60%.

[Claim 22]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 21 containing one or more kinds of elements in a metallic element group which said titanium alloy field material becomes from Cr, Mo, Mn and Fe, and Co and nickel.

[Claim 23]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 22 which contains said Mn, said Fe, said Co, and said nickel for said Cr and said Mo 10% or less 20% or less, respectively when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 24]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 23 in which said titanium alloy field material contains aluminum.

[Claim 25]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 24 which contains

said aluminum 0.3 to 5% when said titanium alloy field material makes the whole 100%. [Claim 26]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 25 which contains 0.08 to 0.6% of O when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 27]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 26 which contains 0.05 to 1.0% of C when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 28]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 27 which contains 0.05 to 0.8% of N when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 29]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 28 which contains 0.01 to 1.0% of B when said titanium alloy field material makes the whole 100%.

[Claim 30]A mixing process which mixes the precursor powder end of at least two or more sorts said titanium alloy field material contains titanium and Va group element, A forming cycle which fabricates powder mixture obtained after this mixing process to a Plastic solid of specified shape, a sintering process which makes a Plastic solid acquired after this forming cycle heat and sinter, and a manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 29 which is alike and is manufactured more.

[Claim 31]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 30 which is the process of said sintering process being 1200 \*\* - 1600 \*\* in treatment temperature, and making processing time into 0.5 to 16 hours.

[Claim 32]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 30 in which said titanium alloy field material is further manufactured through a hot-working process of adding hot working to a sintered compact obtained after said sintering process.

[Claim 33]A manufacturing method of the titanium alloy according to claim 32 which is a process to which said hot—working process shall be 600–1100 \*\* in working temperature. [Claim 34]Said titanium alloy field material like a packer who fills up a container of specified shape with the end of precursor powder containing titanium and Va group element, A sintering process which a hydrostatic pressure method between heat (the HIP method) is used behind as this packer, and he makes sinter this precursor powder end in this container, and a manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 16 to 29 which is alike and is manufactured more.

[Claim 35]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 30 to 34 which contains said Va group element 30 to 60% when the whole is made into 100% said end of precursor powder.

[Claim 36]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 30 to 35 which contains in total one or more sorts of elements in a metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc 20% or less when the whole is made into 100% said end of precursor powder.

[Claim 37]A manufacturing method of the titanium alloy according to any one of claims 30 to 34 characterized by comprising the following.

One or more sorts of elements in a metallic element group which consists of 20% or less of Zr, and Hf and Sc in total when the whole is made into 100% said end of precursor powder. Said Va group element in which the sum total with one or more sorts of elements in this metallic element group will be 30 to 60%.

[Claim 38]It is a manufacturing method of the titanium alloy of Cr, Mn, Co, nickel, Mo, Fe, tin (Sn), aluminum and O, C, N, and B according to any one of claims 30 to 37 which contains an element more than a kind at least said end of precursor powder.

| ID    | 2002     | -249836.  | ۸   | $\Gamma \subset T$ | ATAKCI |  |
|-------|----------|-----------|-----|--------------------|--------|--|
| .) [- | . 7.0012 | -2470.00. | /-\ | 1 ( ) 1            | AHVIOL |  |

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?atw\_u=htt...

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to a titanium alloy and a manufacturing method for the same. In detail, it is related with the elastic limit intensity which can be used for various products, the titanium alloy which is excellent in elastic deformation ability, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since a titanium alloy is excellent in specific strength, it has been used from the former in fields, such as aeronautical navigation, military affairs, the universe, and deep sea exploration. Also in the automobile field, the titanium alloy is used for a valve retainer, a KONEKUTENGU rod, etc. of a racing engine. Since a titanium alloy is excellent also in corrosion resistance, it is used under corrosive environment in many cases. For example, it is used for materials, such as a chemical processing plant and an ocean structure, by front bumper Lower, rear bumper Lower, etc. of the car for the purpose of the corrosion prevention by an antifreeze, etc. again. Paying attention to the lightweight nature (specific strength) and allergic-proof (corrosion resistance), the titanium alloy is used for accessories, such as a wrist watch. Thus, the titanium alloy is used in various fields and there are Ti-5aluminum-2.5Sn (alpha alloy), Ti-6aluminum-4V (alpha-beta alloy), and Ti-13V-11Cr-3aluminum (beta alloy) etc. as a typical titanium alloy, for example.

[0003] By the way, although the specific strength and corrosion resistance which were excellent in the titanium alloy attracted attention conventionally, these days, the outstanding elasticity is also attracting attention. For example, the titanium alloy excellent in elasticity is being used for living body conformity articles (for example, artificial bone etc.), accessories (for example, frame of glasses, etc.), sporting goods (for example, golf club etc.), a spring, etc. When the titanium alloy of high elasticity is used for an artificial bone, the artificial bone has the elasticity near a human bone, and, specifically, becomes what combined with specific strength and corrosion resistance and was excellent in biocompatibility.

[0004] The spectacle frame which consists of a titanium alloy of high elasticity fits a head flexibly, does not give a wearing person a feeling of oppression, and is excellent also in impact—absorption nature. If the titanium alloy of high elasticity is used for the shaft and head of a golf club, a pliant shaft and a head with low character frequency are obtained, and it is said that the flight distance of a golf ball is extended. If the titanium alloy of high elasticity is used for a spring, it will be lightweight and the big spring of an elastic limit will be obtained. this invention person considered developing the titanium alloy of the high elasticity (high elasticity deformability) and high intensity (quantity \*\*\*\* elastic limit intensity) which transcended the level conventionally which can aim at use expansion further in various fields under such a situation. And the following gazettes were discovered when the conventional technology about the titanium alloy excellent in elasticity was investigated first.

[0005]\*\* The titanium alloy which contains Nb and Ta in the gazette of \*\*\*\*\*\*10-219375\*\*\*\*\*\*\*\*\* 20 to 60% in total is indicated. This titanium alloy dissolved the raw material of that presentation, cast the button ingot, performed cold rolling, solution treatment, and aging treatment to that button ingot one by one, and was manufactured, and the low Young's modulus of 75 or less GPa has been obtained. And it seems that it is rich in elasticity since this titanium alloy is low Young's modulus. However, tensile strength is also falling with low Young's modulus so that the example indicated by the gazette may also show. For this reason, that titanium alloy does not have elasticity sufficient [ the deformation capacity (elastic deformation ability) within an elastic limit is small, and ] like it can aim at use expansion of a titanium alloy.

[0006]\*\* the gazette of \*\*\*\*\*\*2-163334\*\*\*\*\*\*\* -- "-- Nb:10- 40%, V:1 to 10%, aluminum:2-8%, Fe, Cr, and Mn: -- titanium alloy" which excelled [ remainder ] in the cold work nature which consists of Ti is indicated less than Zr:3% and O:0.05 to 0.3% 1% [ or less ] each. the raw material in which this titanium alloy is also composed -- the plasma dissolution, the vacuum arc dissolution, and hot forging -- a solution treatment is carried out and it is manufactured. In this way, when the titanium alloy excellent in cold work nature is obtained, it is in the gazette. However, in the gazette, the statement concrete about the elasticity or intensity is not carried out at all.

[0007]\*\* 20 to 40% of Nb, 4.5 to 25% of Ta, 2.5 to 13% of Zr, and the remainder become a gazette of \*\*\*\*\*\*8-299428\*\*\*\*\*\*\* from Ti substantially, and the medical device in which Young's modulus was formed with the titanium alloy of 65 or less GPa is indicated. However, since this titanium alloy is also low Young's modulus and it is low strength, it is not the thing excellent in elasticity.

[0008]\*\* JP,6-73475,A, JP,6-233811,A, and the Patent Publication Heisei No. 501719 [ten to ] gazette — although the titanium alloy (Ti-13Nb-13Zr) of 700 or more MPa is indicated for tensile strength by the gazette of these by 75 or less GPa, Young's modulus, It is insufficient for high elasticity in intensity. Although it is in the claim of those gazettes with Nb:35-50%, the concrete example equivalent to it is not indicated.

[0009]\*\* "The metal accessories which contains Ti 40 to 60% and in which the remainder consists of on [ Nb ] parenchyma" is indicated by the gazette of \*\*\*\*\*\*61-157652\*\*\*\*\*\*\*\*. The metal accessories cast the presentation raw material of Ti-45Nb after arc melting, forge rolling is carried out, and carry out deep drawing processing between the colds of the Nb alloy, and are manufactured. However, in the gazette, concrete elasticity or intensity are not indicated at all.

[0010]\*\* "The charge of golf driver head material which makes an oxygen content 0.25% or less, and the remainder becomes from titanium and inevitable impurities including 10 to less than 25% of vanadium" is indicated by the gazette of \*\*\*\*\*\*6-240390\*\*\*\*\*\*. However, in the gazette, the elasticity is not indicated at all.

[0011]\*\* "The head of the golf club manufactured by the ROSUTO wax precision casting of nickel-Ti alloy which has superelasticity" is indicated by the gazette of

\*\*\*\*\*\*5-11554\*\*\*\*\*\*\*\*. And it is indicated in the gazette that Nb, V, etc. may be added a little. However, it is unstated in any way about those concrete presentations and elasticity. [0012]\*\* "The corrosion-resistant powerful niobium alloy which consists of 10 to 85 % of the weight of titanium, 0.2 or less % of the weight of carbon, 0.13 to 0.35 % of the weight of oxygen, 0.1 or less % of the weight of nitrogen, and remainder niobium" is indicated by the gazette of \*\*\*\*\*\*52-147511\*\*\*\*\*\*\*\*. It is indicated by performing hot forging, cold work, and aging treatment after dissolution casting of an alloy with the presentation that the niobium alloy which is further excellent in high intensity at cold work nature is obtained. However, in the gazette, concrete Young's modulus or elasticity are not indicated at all. [0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a situation, it succeeds in this

invention. That is, it aims at providing the titanium alloy which is rich in the elasticity which can aim at much more use expansion in various fields, and which transcended the level conventionally. It aims at providing a manufacturing method suitable for manufacture of the titanium alloy.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention person used to come to develop a titanium alloy of high elasticity deformability which consists of a Va group element and Ti, and quantity \*\*\*\* elastic limit intensity, and a manufacturing method for the same, as a result of inquiring wholeheartedly that this technical problem should be solved and repeating trial and error.

(Titanium alloy) That is, Va group element and the remainder consist of titanium (Ti) substantially, \*\*\*\* elastic limit intensity is 950 or more MPa, and a titanium alloy of this invention is characterized by elastic deformation ability being not less than 1.6%. With combination of Ti and Va group element, there is nothing to the former and a titanium alloy of high elasticity deformability and quantity \*\*\*\* elastic limit intensity is obtained. And this titanium alloy can be broadly used for various products, and can aim at those improvement in functional and expansions of design flexibility. A kind of vanadium, niobium, and tantalum or two or more sorts may be sufficient as Va group element. Although each of these elements is beta stabilizers, a titanium alloy of this invention does not necessarily mean being the conventional beta alloy.

[0015]By the way, this invention person is checking that this titanium alloy is provided also with outstanding cold work nature in addition to outstanding elastic deformation ability and \*\*\*\* elastic limit intensity. However, this titanium alloy is not yet certain in why it excels in elastic deformation ability and \*\*\*\* elastic limit intensity. But those characteristics can be considered as follows from eager surveillance study by this invention person in whom it had succeeded so far. That is, as a result of this invention person's investigating one sample concerning a titanium alloy of this invention, even if it performed cold work to this titanium alloy, a rearrangement was hardly introduced but it became clear to present an organization where a field (110) carried out orientation to some directions very strongly. And in a dark field image using 111 diffraction points observed by TEM (transmission electron microscope), it was observed that contrast of an image moves with an inclination of a sample. This had suggested that a field currently observed (111) was curving and same thing was checked also by lattice image direct observation of high magnification. And a curvature radius of a curve of this (111) field was very as small as about 500–600 nm.

[0016]With the conventional metallic material referred to as that a titanium alloy of this invention eases influence of processing not by introduction of a rearrangement but by the curve of a crystal face from these things, it is thought that it means having the character in which it is not known at all. A rearrangement was hardly observed as losing excitation of 110 diffraction points, although it is in a state which excited 110 diffraction points strongly and was observed very in part. This shows that a displacement component of the rearrangement circumference is remarkably partial in the <110> directions, and a titanium alloy of this invention has suggested having very strong elastic anisotropy. Although a reason is not certain, this elastic anisotropy is also considered to be closely related to a manifestation of high elasticity deformability of a titanium alloy concerning this invention, quantity \*\*\*\* elastic limit intensity, and outstanding cold work nature, etc.

[0017]Here, in a tensile test which repeats load and unloading of load to a specimen gradually, and performs them, "\*\*\*\* elastic limit intensity" means stress which was carrying out load, when a permanent set (distortion) reaches to 0.2% (it mentions later in detail). "Elastic deformation ability" means elongation of a specimen in said \*\*\*\* elastic limit intensity, and it is shown that the elongation of high elasticity deformability is large. This \*\*\*\* elastic limit intensity is so preferred that it is set to 950 or more MPa, 1200 MPa or more, and 1400 MPa

or more at order. Elastic deformation ability is so preferred that it will be not less than 1.6%, not less than 1.7%, 1.8%, 1.9%, 2.0%, 2.1%, and not less than 2.2% at order. When only calling it "intensity" henceforth, it points out, [ of "tensile strength" / both / both / either or ] "\*\*\*\* elastic limit intensity" or a specimen fractures.

[0018]A "titanium alloy" as used in the field of this invention means an alloy containing Ti, and does not specify content of Ti. Therefore, even when ingredients (for example, Nb etc.) other than Ti occupy more than 50 mass % of the whole alloy, as long as it is an alloy containing Ti, on these specifications, it is called a "titanium alloy" for convenience. The "titanium alloy" includes various gestalten, and A raw material. (for example, not only an ingot, slab, a billet, a sintered compact, a rolling article, a forging, a wire rod, a plate, a bar, etc.) but titanium alloy members (for example, a preforming article, final products, those parts, etc.) which processed it are included (the following — the same).

[0019](Manufacturing method of a titanium alloy) A titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity can be obtained with a manufacturing method of this invention described below by high elasticity deformability mentioned above, for example.

\*\* Namely, a manufacturing method of a titanium alloy of this invention, A cold working process which adds not less than 10% of cold work to titanium alloy field material which Va group element and the remainder become from titanium substantially, It consists of an aging treatment process of performing aging treatment from which the parameter P (Larson Miller parameter P: mention later for details.) is set to 8.0–18.5 in the range whose treatment temperature is 150 \*\* - 600 \*\* to cold work material obtained after this cold working process, \*\*\*\* elastic limit intensity manufactures a titanium alloy in which elastic deformation ability will be not less than 1.6% by 950 or more MPa. Although a reason a titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity is obtained by high elasticity deformability by this manufacturing method is not necessarily certain, after performing cold work of the specified quantity to titanium alloy field material, by performing aging treatment under relevant conditions, Elastic anisotropy is maintained, and a rapid rise of Young's modulus is avoided and it is thought that a titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity is obtained by high elasticity deformability.

[0020]\*\* The titanium alloy field material can be manufactured as follows, for example. Namely, a mixing process which mixes the precursor powder end of at least two or more sorts said titanium alloy field material contains titanium and Va group element, It is suitable, if it resembles a forming cycle which fabricates powder mixture obtained after this mixing process to a Plastic solid of specified shape, and a sintering process which makes a Plastic solid acquired after this forming cycle heat and sinter and is manufactured more. (This manufacturing method is hereafter called a "mixed method" for short suitably.)
[0021]\*\* If said titanium alloy field material resembles a sintering process like a packer who fills up a container of specified shape with the end of precursor powder containing titanium and Va group element which a hydrostatic pressure method between heat (the HIP method) is used behind as this packer, and he makes sinter this precursor powder end in this container and is manufactured more, it is preferred again. (This manufacturing method is hereafter called the "HIP method" for short suitably.)

A manufacturing method mentioned above is a desirable manufacturing method, in order to obtain a titanium alloy of this invention. But a titanium alloy of this invention is not limited to what was obtained by those manufacturing methods. For example, titanium alloy field material may be manufactured by a solution process.

[0022]

[Embodiment of the Invention] An embodiment is listed to below and this invention is explained to it in more detail. It is not restricted to the combination which combination is possible for the contents of each item which consists of a material property, alloy composition, a manufacturing process, etc. which are enumerated henceforth suitably, and was illustrated.

## (Titanium alloy)

(1) Explain elastic deformation ability, \*\*\*\* elastic limit intensity, and the elastic deformation ability and \*\*\*\* elastic limit intensity about the titanium alloy of average Young's modulus this invention in full detail below using <u>drawing 1</u> A and B. <u>Drawing 1</u> A is a figure showing typically the stress-strain diagram of the titanium alloy concerning this invention, and <u>drawing 1</u> B is a figure showing typically the stress-strain diagram of the conventional titanium alloy (Ti-6aluminum-4V alloy).

[0023]\*\* As shown in drawing 1 B, in the conventional metallic material, elongation increases linearly in proportion to the increase in tensile stress (between \*\*'-\*\*). And the Young's modulus of the conventional metallic material is called for by the slope of a line. If it puts in another way, the Young's modulus will serve as a value which \*\*(ed) tensile stress (nominal stress) by the distortion (nominal distortion) in it and proportionality. Thus, in the rectilinear regions (between \*\*'-\*\*) which have stress and distortion in proportionality, it is elastic in modification, for example, if unloading of the stress is carried out, the elongation which is modification of a specimen will return to 0. However, if tensile stress is further applied exceeding the rectilinear regions, the conventional metallic material begins plastic deformation, and even if it carries out unloading of the stress, the elongation of a specimen will not return to 0 but will produce a permanent set.

[0024] Usually, the permanent set has called proof stress stress sigmap used as 0.2% 0.2% (JIS Z 2241). This 0.2% proof stress is also stress in the intersection (position \*\*) of the straight line (\*\*'-\*\*) and stress-strain curve which carried out parallel translation of the straight line (\*\*'-\*\*: tangent of a rising portion) of an elastic deformation region by elongation 0.2% on the stress-strain diagram. In the case of the conventional metallic material, based on the rule of thumb of "becoming a permanent set if elongation exceeds about 0.2%", 0.2% proof stress \*\* \*\*\*\* elastic limit intensity can be considered, and it is usually \*\*\*\*\*\*\*\*. On the contrary, if it is in this 0.2% proof stress, it will be thought that the relation between stress and distortion is in general linear or that it is elastic.

[0025]\*\* As time shown also in the stress-strain diagram of drawing 1 A, such a conventional concept is not applied to the titanium alloy of this invention. When it is a titanium alloy of this invention, in an elastic deformation region, a stress-strain diagram does not serve as a straight line, but it becomes a convex curve (\*\*' - \*\*), and although a reason is not certain, if unloading is carried out, along with said curvilinear \*\*-\*\*', elongation will return to 0 or will produce a permanent set along with \*\*-\*\*'. Thus, in the titanium alloy of this invention, if stress and distortion are not in a linear relation and stress increases even in an elastic deformation region (\*\*' - \*\*), elongation (distortion) will increase rapidly. If it is the same, stress and distortion are not in a linear relation and stress decreases also when unloading is carried out, distortion will decrease rapidly. It seems that such a feature is revealed as high elasticity deformability which was excellent in the titanium alloy of this invention. [0026] By the way, in the case of the titanium alloy of this invention, inclination of the tangent on a stress-strain diagram is decreasing, so that drawing 1 A may also show and stress increases. Thus, in an elastic deformation region, since stress and distortion do not change linearly, elastic deformation ability of the titanium alloy of this invention cannot be defined as usual. It is not appropriate to estimate it by the same method as usual as 0.2% proof stress (sigmap') \*\* \*\*\*\* elastic limit intensity, either. That is, if it asks for \*\*\*\* elastic limit intensity (\*\*0.2% proof stress) by the conventional method in the case of the titanium alloy of this invention, it will be a small value more remarkable than original \*\*\*\* elastic limit intensity. Therefore, with the titanium alloy of this invention, it cannot be defined as 0.2% proof stress \*\* \*\*\*\* elastic limit intensity any longer. Then, it returned to the definition of original of \*\*\*\* elastic limit intensity, and asked to have mentioned above the \*\*\*\* elastic limit intensity (sigmae) of the titanium alloy of this invention (\*\* position in drawing 1 A), and the greatest elongation of the specimen in the \*\*\*\* elastic limit intensity was made into elastic

5 of 16

deformation ability (epsilone).

[0027]\*\* In an elastic deformation region, since there are not stress and distortion in a linear relation, it is not preferred again to apply the concept of the conventional Young's modulus to the titanium alloy of this invention as it is. Then, we introduced the concept of "average Young's modulus", and decided to carry out the index of the 1 characteristic of the titanium alloy concerning this invention. And this average Young's modulus was defined as the inclination (inclination of a curved tangent) by the stress position which corresponds on the stress-strain diagram obtained by the tensile test one half of \*\*\*\* elastic limit intensity. Therefore, this average Young's modulus does not point out a "average" of the Young's modulus in a strict meaning. sigmat is tensile strength among drawing 1 A and drawing 1 B, and epsilone can be set about the \*\*\*\* elastic limit intensity (sigmae) of the titanium alloy of this invention — being extended (elastic deformation ability) — it is — epsilonp can be set to the 0.2% proof stress (sigmap) of the conventional metallic material — being extended (distortion) — it is .

[0028]\*\* In this way, since the titanium alloy of this invention has a unique stress-distortion relation which is not in the former and it has suitable \*\*\*\* elastic limit intensity in addition to this, the dramatically outstanding elastic deformation ability, i.e., high elasticity, is obtained. Based on this characteristic, this invention within the elastic deformation whose \*\*\*\* elastic limit intensity defined as stress when a permanent set reaches to 0.2% truly by a tensile test is 950 or more MPa and which has stress to apply in the range from 0 to this \*\*\*\* elastic limit intensity, As a central value of the Young's modulus which shows the characteristic that inclination of the tangent on the stress-strain diagram obtained by this tensile test decreases with the increase in stress, and can be found from inclination of the tangent on this stress-strain diagram, The average Young's modulus for which it asked from inclination of the tangent in the stress position equivalent to one half of these \*\*\*\* elastic limit intensity is 90 or less GPa, and elastic deformation ability can grasp it also as the titanium alloy which has the high elasticity deformability which is not less than 1.6%. When average Young's modulus falls with 85GPa, 80GPa, 75GPa, 70GPa, 65GPa, 60GPa, 55GPa, and 50GPa, the titanium alloy of this invention shows the more outstanding elastic deformation ability.

[0029](2) The explanation about the alloy composition stated to below alloy composition is common not only in the presentation of a titanium alloy but the presentation in titanium alloy field material and the end of precursor powder. Henceforth, although explained taking the case of a titanium alloy, the contents (a content element, a numerical value range, the reason for limitation, etc.) can mainly be used also in the end of titanium alloy field material or precursor powder. Although the composition range of the element was shown in the form of "x-y %", especially this also contains a lower limit (x %) and upper limit (y %), unless it refuses (following, the same).

[0030]\*\* when the whole is made into 100% (mass percentage: it is the same as that of the following), if the titanium alloy (titanium alloy field material or the end of precursor powder, and the following — the same) of this invention contains Va group element 30 to 60%, it is preferred. It is because sufficient \*\*\*\* elastic limit intensity will not be obtained, but the density of a titanium alloy will rise and the fall of specific strength will be caused, if elastic deformation ability with Va group element sufficient at less than 30% is not obtained and it exceeds 60%. If 60% is exceeded, since it becomes easy to produce a material segregation, the homogeneity of material is spoiled and it becomes easy to cause toughness and a ductile fall, it is not desirable. Although it is either V, Nb or Ta, Va group element is not restricted when it contains those one sort. That is, the case where two or more sorts of them are included may be sufficient, and Ta, V or Nb, and Ta and V may also be included optimum dose every in a mentioned range, respectively. [Nb, Ta, Nb, V and Nb, ]Nb of 10 to 45% and Ta is good in especially 0 to 30% and V being 0 to 7%.

[0031]\*\* When the whole is made into 100%, if the titanium alloy of this invention contains in

total one or more sorts of elements in the metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc 20% or less, it is preferred. Sc reduces the binding energy between titanium atoms specifically with Va group element, when it dissolves to titanium, It is an effective element which raises elastic deformation ability (it is got blocked and Young's modulus is reduced) (reference—works—roc.9th World Conf.on Titanium, (1999), to be published). Zr and Hf are effective in improvement with the elastic deformation ability of a titanium alloy, and \*\*\*\* elastic limit intensity. Since these elements are titanium and a family (IVa fellows) element and are all the rate dissolution type neutral elements, they do not bar the high elasticity deformability of the titanium alloy by Va group element.

[0032] If these elements exceed 20% in total, it is not desirable in order to cause the fall of intensity and toughness and cost rise by a material segregation. It is more desirable, when aiming at balance of elastic deformation ability (or average Young's modulus), intensity, toughness, etc. and those elements are further made into 5 to 15% 1% or more in total. It is good in Zr being 1 to 15% and especially Hf being 1 to 15%. The titanium alloy of this invention may also be included combining arbitrarily in each above—mentioned range one or more sorts of an IVa group element (except Ti), and one or more sorts of Va group element. For example, even when both one or more sorts of Zr, Nb, Ta, or V are included, the titanium alloy of this invention can demonstrate high intensity and high elasticity, without spoiling the outstanding cold work nature.

[0033]\*\* Since Zr, Hf, or Sc has many portions which are common in Va group element on an operation, it can also be replaced by Va group element within the limits of predetermined again. That is, when the whole is made into 100%, it may be made for the titanium alloy of this invention to be included so that the sum total with one or more sorts of elements in this metallic element group may be 30 to 60% about 20% or less and said Va group element in total in one or more sorts of elements in the metallic element group which consists of Zr, and Hf and Sc. The having mentioned above passage made Zr etc. 20% or less in total. Similarly, when those elements are further made into 5 to 15% 1% or more in total, it is more desirable. [0034]\*\* If the titanium alloy of this invention contains one or more kinds of elements in the metallic element group which consists of Cr. Mo, Mn and Fe, and Co and nickel, it is preferred. When the whole is made into 100%, Cr and Mo are 20% or less, respectively, and, more specifically, it is suitable in Mn, Fe, and Co and nickel being 10% or less, respectively. When Cr and Mo raise the intensity and hot-forging nature of a titanium alloy, they are an effective element. If hot-forging nature improves, the productivity of a titanium alloy and improvement in the yield can be aimed at. Here, if Cr and Mo exceed 20%, it will become easy to produce a material segregation and it will become difficult to obtain a homogeneous material. When [ if those elements are made into 1% or more, can plan improving strength by solid solution strengthening and ] 3 to 15%, it is much more desirable.

[0035]Mn, Fe, Co, and nickel are the elements effective when raising the intensity and hot-forging nature of a titanium alloy like Mo etc. Therefore, those elements may be made to contain with Mo instead of Mo, Cr, etc., Cr, etc. However, if those elements exceed 10%, since an intermetallic compound is formed between titanium and ductility falls, it is not desirable. When [ if those elements are made into 1% or more, can plan improving strength by solid solution strengthening, and ] 2 to 7%, it is much more desirable.

[0036]\*\* It is still more suitable if tin (Sn) is added to said metallic element group. That is, if the titanium alloy of this invention contains one or more kinds of elements in the metallic element group which consists of Cr, Mo and Mn, Fe and Co, and nickel and Sn, it is preferred. When the whole is made into 100%, Cr and Mo are 20% or less, respectively, and, more specifically, it is suitable in Mn, Fe and Co, and nickel and Sn being 10% or less, respectively. [0037]Sn is alpha stabilization element, and when it raises the intensity of a titanium alloy, it is an effective element. Therefore, it is good to make 10% or less of Sn contain with elements, such as Mo. If Sn exceeds 10%, the ductility of a titanium alloy will fall and the fall of

7 of 16 8/4/2008 11:51 AM

processability will be caused. It is more desirable when Sn is further made into 2 to 8% 1% or more, and aiming at coexistence with the formation of high elasticity deformability, and the formation of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity. About elements, such as Mo, it is the same as that of the above-mentioned.

[0038]\*\* If the titanium alloy of this invention contains aluminum, it is preferred. When aluminum makes the whole 100%, specifically, it is much more preferred in it being 0.3 to 5%. When aluminum raises the intensity of a titanium alloy, it is an effective element. Therefore, the titanium alloy of this invention is good to contain 0.3 to 5% of aluminum with those elements instead of Mo, Fe, etc. Less than 0.3% of aluminum is [ a solid-solution-strengthening operation ] insufficient, and improvement in sufficient intensity cannot be aimed at. If 5% is exceeded, the ductility of a titanium alloy will be reduced. When aluminum is made into 0.5 to 3%, intensity is stabilized and it is more desirable. Without reducing the toughness of a titanium alloy, if aluminum is added with Sn, intensity can be raised and it is more desirable. [0039]\*\* When the whole is made into 100%, if the titanium alloy of this invention contains 0.08 to 0.6% of O, it is preferred. When the whole is made into 100%, it is suitable if 0.05 to 1.0% of C is included. When the whole is made into 100%, it is suitable if one or more kinds of elements in the element group which consists of 0.08 to 0.6% of O, 0.05 to 1.0% of C, and 0.05 to 0.8% of N are included.

[0040]It is a penetration type solid-solution-strengthening element, and each of O, C, and N makes alpha phase of a titanium alloy stability, and is an element effective in improving strength. C or N does not have [less than 0.05%] O enough as the improving strength of a titanium alloy less than 0.08%. If O exceeds 0.6%, and C exceeds 1.0% or N exceeds 0.8%, embrittlement of a titanium alloy is caused and it is not desirable. When O is made into 0.1% or more and further 0.15 to 0.45%, or C is carried out and N is made into 0.1 to 0.6% 0.1 to 0.8%, balance of the intensity of a titanium alloy and ductility can be aimed at, and it is more desirable.

[0041]\*\* When the whole is made into 100%, if the titanium alloy of this invention contains 0.01 to 1.0% of B, it is preferred. When B raises the mechanical material property and hot-working nature of a titanium alloy, it is an effective element. B hardly dissolves to a titanium alloy — the — the whole quantity deposits as titanium compound particles (TiB particles etc.) mostly. This deposit particle is because the grain growth of a titanium alloy is controlled remarkably and the organization of a titanium alloy is maintained minutely. Less than 0.01% of B is not enough as the effect, and if it exceeds 1.0%, when the deposit particles of high rigidity increase, a fall with the elastic deformation ability of a titanium alloy and cold work nature will be caused.

[0042]If the addition of B is converted by TiB particles, 0.01% of B will become the TiB particles of 0.055 volume %, and 1% of B will become the TiB particles of 5.5 volume %. Therefore, the titanium alloy of this invention may contain the titanium boride particles of 0.055 volume % – 5.5 volume %. By the way, each above-mentioned presentation element is arbitrarily combinable within the limits of predetermined. Suitably, it is said within the limits, and said Zr, Hf, Sc, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, nickel, Sn, aluminum, O, C, N, and B can be combined selectively, and, specifically, can be used as the titanium alloy of this invention. Of course, another element may be further blended within limits which do not deviate from the meaning of the titanium alloy of this invention.

[0043](3) The manufacturing method is not limited, and especially the titanium alloy that is specified by a manufacturing method and that carried out titanium alloy \*\*\*\* can be manufactured even if it uses a solution process and the below-mentioned sintering process. It is also possible by performing cold work, hot working, heat treatment, etc. in each stage in the middle of manufacture to adjust the material property of the titanium alloy obtained. For example, it is desirable in the titanium alloy of this invention being as follows. Namely, the cold

8 of 16

working process by which the titanium alloy of this invention adds not less than 10% of cold work to the titanium alloy field material which Va group element and the remainder become from titanium substantially, It is suitable in it being what is manufactured by the cold work material obtained after this cold working process through the aging treatment process of performing aging treatment from which the Larson Miller parameter P is set to 8.0–18.5, in the range whose treatment temperature is 150 \*\* – 600 \*\*.

[0044] The parameters P are 8.0–12.0 in the range in which said treatment temperature is 150 \*\* – 300 \*\*, and this aging treatment process is preferred if the titanium alloy in which said \*\*\* elastic limit intensity is [ said elastic deformation ability ] not less than 2.0% in 1000 or more MPa is obtained. The parameters P are 12.0–14.5 in the range in which said treatment temperature is 300 \*\* – 450 \*\*, and this aging treatment process is preferred if the titanium alloy whose elastic deformation ability said \*\*\*\* elastic limit intensity is not less than 1.6% in 1400 or more MPa is obtained. The details of a cold working process and an aging treatment process are mentioned later.

[0045](Manufacturing method of a titanium alloy)

(1) When a cold working process cold working process obtains the titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity by high elasticity deformability, it is an effective process. According to this invention person's research, such cold work gives working distortion in a titanium alloy, this working distortion brings the micro structural change with an atom level to an in-house, and it is thought that it contributes to improvement in the elastic deformation ability of a titanium alloy. The micro structural change with an atom level is produced by adding this cold work. Accumulation of the elastic strain accompanying this structural change is considered to have contributed to improvement in the \*\*\*\* elastic limit intensity of a titanium alloy. [0046] By the way, this cold working process is preferred in it being the process of making a cold working rate into not less than 10%, and still better also considering a cold working rate as not less than 50%, not less than 70%, not less than 90%, not less than 95%, and not less than not less than 99%. And this cold working process may be performed for the purpose of shaping (for example, finish-machining) of a raw material or a product, even if separately carried out as pretreatment of a prescription process. A cold working rate is a cold working rate as the cross-section area before S0:cold work, and a cross-section area after S:cold work.  $X=(S0-S)/S0 \times 100 (\%)$ 

It comes out and defines.

[0047]It means being low temperature enough "between the colds" rather than the recrystallizing temperature (minimum temperature which causes recrystallization) of a titanium alloy. Although recrystallizing temperature changes with presentations, it is about 600 \*\* in general, and is good to perform cold work in ordinary temperature -300 \*\* in the manufacturing method of this invention. Thus, the titanium alloy concerning this invention is excellent in cold work nature, is performing cold work and is in the tendency for the material property and mechanical property to be improved. Therefore, the titanium alloy concerning this invention is a material suitable for cold work products. The manufacturing method of this invention is a manufacturing method suitable for cold work products.

[0048](2) An aging treatment process aging treatment process is a process of performing aging treatment to cold work material. this invention person newly found out that it will be alike if this aging treatment process is given, and the titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity was obtained more by high elasticity deformability. However, since it will be lost by the influence of processing distortion given by cold work in the titanium alloy if solution treatment more than recrystallizing temperature is performed before performing aging treatment, it is not desirable.

[0049] There are (a) low-temperature short-time aging treatment (150-300 \*\*) and (b) high temperature long time aging treatment (300-600 \*\*) in this aging treatment condition. Average Young's modulus can be maintained or reduced, raising \*\*\*\* elastic limit intensity in the case

of the former. As a result, the titanium alloy of high elasticity deformability can be obtained. In the case of the latter, average Young's modulus may rise somewhat with the rise of \*\*\*\* elastic limit intensity, but it is still 95 or less GPa, and the rise level is dramatically low. Therefore, the titanium alloy of high elasticity deformability is obtained even in this case. [0050]When this invention person repeats a huge number of examinations, the aging treatment process is the range of 150–600 \*\* treatment temperature, The parameter (P) determined from treatment temperature (T \*\*) and processing time (t hours) based on a following formula found out that it was desirable in it being the process of being set to 8.0–18.5. P=(T+273) -(20+log10t) /1000 -- this parameter P is the Larson Miller (Larson-Miller) parameter, is decided by the combination of heat treatment temperature and heat treating time, and carries out the index of the aging treatment (heat treatment) conditions of this invention.

[0051]If improvement in a desirable material property is not obtained but the parameter P exceeds 18.5 even if this parameter P performs aging treatment by less than 8.0, the fall of \*\*\*\* elastic limit intensity, the rise of average Young's modulus, or the fall of elastic deformation ability can be caused. 1000 or more MPa and elastic deformation ability have the \*\*\*\* elastic limit intensity of the titanium alloy which the parameters P are 8.0–12.0 and was obtained preferred for an aging treatment process in average Young's modulus being 75 or less GPa not less than 2.0% in the range in which said treatment temperature is 150 \*\* – 300 \*\*. [0052]The parameters P are 12.0–14.5 in the range in which said treatment temperature is 300 \*\* – 450 \*\*, and the \*\*\*\* elastic limit intensity of said titanium alloy is preferred for an aging treatment process for 1400 or more MPa and elastic deformation ability in average Young's modulus being 95 or less GPa not less than 1.6%. By selecting the treatment temperature and processing time which make the parameter P the more suitable range, the titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity is further obtained by high elasticity deformability. Unless it refuses in particular, the numerical value range "x-y" contains the lower limit x and the upper limit y (following, the same).

[0053](3) When using the mixed method which starts \*\* this invention in the end of precursor powder, the end of precursor powder titanium and Va group element are included at least is required. According to the presentation and the characteristic of a titanium alloy for which it asks, the end of precursor powder containing various elements mentioned above can be used. It is suitable, if the element more than a kind is included the end of precursor powder in addition to titanium and Va group element even if there are little Zr, Hf, Sc or Cr, Mn, Co, nickel, Mo, Fe, Sn, aluminum, O, C, N, and B as mentioned above.

[0054] Pure metal powder or after alloy powder may be sufficient such the end of precursor powder. Sponge powder, hydrogenation dehydration powder, hydrogenation powder, atomization powder, etc. can be used in the end of precursor powder, for example. In particular powdered particle shape, particle diameter (particle size distribution), etc. are not limited, and commercial powder can be used for them as it is. But the viewpoint of the compactness of cost or a sintered compact to mean particle diameter is preferred in it being 100 micrometers or less the end of precursor powder. If powdered particle diameter is below 45 micrometers (#325), it will be easy to obtain a more precise sintered compact.

[0055]\*\* When the HIP method concerning this invention is used, the powder mixture which consists of prime powders like a mixed method may be used, but the after alloy powder itself which has desired alloy composition may be used as the end of precursor powder. And the ingot manufactured by the gas atomizing method, the REP method (rotational electrode process) and the PREP method (plasma rotational electrode process), or the solution process can be manufactured by hydrogen grinding, the MA method (mechanical alloying), etc. the end with the presentation of the titanium alloy concerning this invention of precursor powder, for example.

[0056](4) A mixing process mixing process is a process of mixing the end of precursor powder.

10 of 16

The end of precursor powder is uniformly mixed by this mixing process, and a uniform titanium alloy is got by the macro target according to it. A V shaped rotary mixer, a ball mill and a vibration mill, a high energy ball mill (for example, attritor), etc. can be used for mixing in the end of precursor powder.

[0057](5) A forming cycle forming cycle is a process of fabricating the powder mixture obtained after the mixing process to the Plastic solid of specified shape. Since the Plastic solid of specified shape is acquired, subsequent working manhour reduction can be aimed at. Even if the Plastic solid is carrying out shaped materials, such as a plate and a bar, and it is carrying out shape of the final product, it may be carrying out shape of the intermediate item before resulting in them. Billet shape etc. may be sufficient when processing it further after a sintering process. Metallic mold shaping, CIP shaping (cold isostatic press shaping), RIP shaping (rubber isostatic hydrostatic pressing), etc. can be used for a forming cycle, for example. When performing CIP shaping especially, it is good to set the compacting pressure to 200 – 400MPa for example.

[0058](6) Like a packer, it is the process of filling up the container of specified shape with the above-mentioned end of precursor powder as a packer, and it is needed in order to use the hydrostatic pressure method between heat (the HIP method). The inside shape of the container may be made to correspond to a desired product configuration. Metal, or [ the product made from ceramics or glass ] may be sufficient as a container, for example. It is good to carry out a vacuum deairing, and to fill up with and seal the end of precursor powder hermetically in a container.

[0059](7) A sintering process sintering process is a process which makes the Plastic solid after said forming cycle heat and sinter, or a packer makes sinter this precursor powder end in a next container by the hydrostatic pressure method between heat. Since the treatment temperature at this time (sintering temperature) is quite lower than the melting point of a titanium alloy, according to the manufacturing method of this invention, it does not need a special device like a solution process, but can manufacture a titanium alloy economically. [0060]\*\* In the case of a mixed method, it is preferred to make a Plastic solid sinter in a vacuum or the atmosphere of inactive gas. Treatment temperature is below the melting point of an alloy, and it is preferred to be carried out in the temperature region which each constituent element fully diffuses. For example, it is desirable when the treatment temperature shall be 1200 \*\* – 1600 \*\*. If treatment temperature shall be 1200–1600 \*\* and processing time is made into 0.5 to 16 hours when attaining eburnation of a titanium alloy, and the increase in efficiency of productivity, it is much more suitable.

[0061]\*\* In the case of the HIP method, diffusion is easy, and the deformation resistance in the end of precursor powder is small, and it is preferred to be carried out in the temperature range which cannot react to a container easily. For example, it is good for the temperature requirement to be 900 \*\* - 1300 \*\*. Restoration powder of compacting pressure is preferred in it being a pressure which can fully carry out creep modification, for example, it is good to set the pressure range to 50 - 200MPa (500-2000 atmospheres). The processing time of HIP has the preferred time which the end of precursor powder fully carries out creep modification, and is elaborated, and an alloy content can diffuse between powder. For example, it is good to make the time into 1 hour - 10 hours.

[0062]In the case of the HIP method, a required mixing process and a forming cycle are not necessarily needed with a mixed method, but what is called an after-alloy-powder method also becomes possible. Therefore, as mentioned above in this case, the kind in the end of precursor powder which can be used also spreads, and after alloy powder not only with the powder mixture which mixed two or more sorts of pure metal powder and after alloy powder but the desired alloy composition itself can be used as the end of precursor powder. If the HIP method is used, a precise sintering titanium alloy can also be obtained, and a net shape will become possible even if a product configuration is complicated.

11 of 16 8/4/2008 11:51 AM

[0063](8) A hot-working process hot-working process is a process which makes the organization of the sintered compact after a sintering process elaborate in a mixed method. There are many holes etc. with the sintered compact after a sintering process. By performing hot working, reduction of this hole, etc. can be aimed at and it can be considered as a precise sintered compact. And improvement in the \*\*\*\* elastic limit intensity of a titanium alloy can be aimed at by performing a hot-working process. Therefore, if said titanium alloy field material is manufactured through the hot-working process of adding hot working to the sintered compact obtained after said sintering process further, it is preferred.

[0064]Hot working means plastic working more than recrystallizing temperature, for example, hot forging, hot-rolling, the swage between heat, coining between heat, etc. occur. The hot-working process is preferred in it being the process that working temperature shall be 600-1100 \*\*. This temperature is the temperature of the sintered compact itself to process. In less than 600 \*\*, deformation resistance is high, and a hot-working process is difficult and causes the fall of the yield. On the other hand, if hot working is performed exceeding 1100 \*\*, a crystal grain becomes big and rough and is not preferred. By this hot-working process, the shape of a product can also be formed roughly. The porosity under organization of a sintered compact can be adjusted and the Young's modulus of a titanium alloy, intensity, density, etc. can also be adjusted.

[0065] (Use of a titanium alloy) Since the titanium alloys of this invention are high elasticity and high intensity, they can be broadly used for the product which matches the characteristic. In order to also have the outstanding cold work nature, it is suitable if the titanium alloy of this invention is used for cold work products. It is because a processing crack etc. are reduced remarkably, without making intermediate annealing etc. intervene and improvement in the yield can be aimed at. If the titanium alloy of this invention is used for the conventional product considered that cutting etc. are geometrically required and cold forming etc. are performed, it will be easy to attain fertilization of the titanium product, and low cost–ization. And the manufacturing method of this invention becomes effective in that case.

[0066] When the example which can use the titanium alloy of this invention is given, there are an industrial machine, a car, a motorbike, a bicycle, a household appliance article, an aerospace instrument, a marine vessel, accessories, sport leisure goods, a living body related article, medical—apparatus material, a toy, etc. For example, if the titanium alloy of this invention is used for the spring (coil) of a car, as compared with high elasticity deformability (low Young's modulus), therefore the conventional spring made from spring steel, a number of turns can be reduced remarkably. In addition to the number—of—turns reduction, since specific gravity is about 70% of spring steel, the titanium alloy of this invention can realize a large weight saving.

[0067]If the titanium alloy of this invention is used for the spectacle frame which is one of the accessories, by the high elasticity deformability, a vine portion etc. bend easily and a face is fitted well. The glasses become the thing excellent also in impact—absorption nature or the stability of shape. Since the titanium alloy of this invention is excellent in cold work nature, shaping from small—gage wire material to a spectacle frame etc. is easy for it, and the improvement in the yield can also plan it. If the titanium alloy of this invention is used for the golf club which is one of the sport leisure goods, the shaft is carried out, and becomes easily, and its elastic potential energy transmitted to a golf ball increases, and it can expect improvement in the flight distance of a golf ball.

[0068] If the head of a golf club, especially a face part consist of a titanium alloy of this invention, the character frequency of a head can be remarkably reduced compared with the conventional titanium alloy by the high elasticity deformability (low Young's modulus) and the thinning accompanying quantity \*\*\*\* elastic limit intensity. Therefore, a golf club provided with the head will lengthen the flight distance of a golf ball fairly. The theory about a golf club is indicated by JP,7-98077,B, the international publication WO 98/No. 46312 gazette, etc., for

example. In addition, if the titanium alloy of this invention is used for a golf club, it is possible to raise a feeling of \*\* of a golf club, etc., and the design flexibility of a golf club can be made to expand remarkably.

[0069] The titanium alloy of this invention can be used for what is allocated in the living body, such as a fastener of an artificial bone, an artificial joint, the artegraft, and a bone, the function members (a catheter, forceps, a valve, etc.) of a medical appliance, etc. in a medical field. For example, when an artificial bone consists of a titanium alloy of this invention, the artificial bone has the high elasticity deformability near a human bone, and balance with a human bone is achieved, and it excels in biocompatibility, and it also has quantity \*\*\*\* elastic limit intensity sufficient as a bone. The titanium alloy of this invention also fits a sound deadener. It is because the acoustic velocity transmitted in the inside of the material by reducing Young's modulus (elastic deformation ability is improved) can be reduced as shown in

the expression of relations of E=rho  $V^2$  (E: acoustic velocity transmitted in the inside of Young's modulus, rho:material density, and V:material).

[0070]in addition, raw materials (a wire rod, a bar, square lumber, a plate, foil material, textiles, textiles, etc.) and personal effects (a clock (wrist watch).) Valletta (hair ornament), a necklace, a bracelet, earing, a pierced earring, A ring, a tiepin, a brooch, cuff buttons, a belt with a buckle, The nib of a writer and a fountain pen, the clip for fountain pens, a key case, a key, Personal Digital Assistants (a cellular phone and a portable recorder.), such as a ball-point and a mechanical pencil The spring for engine valves, such as cases, such as a mobile personal computer, A suspension spring, a bumper, a gasket, a diaphragm, Bellows, a hose, a hose band, tweezers, a fishing rod, a fishhook, a sewing needle, A sewing-machine needle, a hypodermic needle, a spike, a metallic brush, a chair, a sofa, a bed, Clips, such as a clutch, a bat, various wires, various binders, and documents, A cushioning material, various metal seals, an expander, a trampoline, Various health exercise equipment, a wheelchair, nursing equipment, rehabilitation apparatus, a brassiere, a corset, a camera body, a shutter part article, a screen, a curtain, a blind, a balloon, an airship, tentorium, various membranes, a helmet, and a fishing net -- it \*\*\*\*, and various containers, such as an umbrella, asbestos clothing, a bulletproof vest, and a fuel tank, and a tire, [ and ] The titanium alloy of this invention may be used for the various products of various fields of the reinforcing member of a tire, the chassis of a bicycle, a bolt, ruler, various torsion bar springs, a spiral spring, a power transmission belt, etc. (hoop of CVT, etc.). The titanium alloy concerning this invention and its product may be manufactured by various manufacturing methods, such as not only the manufacturing method of this invention mentioned above but casting, a forge, superplastic forming, hot working, cold work, sintering, HIP, etc.

[0071]

[Example] Various examples concerning a titanium alloy of this invention and a manufacturing method for the same are given to below, and this invention is more concretely explained to it. (Manufacture of a sample) As shown in Table 1, the titanium alloy of the 1-4th examples (sample No.1-19) has 30 to 60% of Va group element, and Ti in a presentation, gives a cold working process and an aging treatment process, and then is manufactured like.

\*\* As the end of precursor powder, commercial hydrogenation and dehydration Ti powder (-#325, -#100), niobium (Nb) powder (-#325), vanadium (V) powder (-#325), and tantalum (Ta) powder (-#325) were prepared. Each of these powder was blended so that it might become a presentation rate of Table 1, and it mixed using attritor or a ball mill (mixing process). The unit of the alloy composition shown in Table 1 is mass percentage (%), and the remainder is titanium.

[0072]\*\* CIP shaping (cold isostatic pressing) of this powder mixture was carried out by pressure 400MPa, and the Plastic solid of phi40x80mm cylindrical shape was acquired (forming cycle).

\*\* The Plastic solid acquired after the forming cycle was made to sinter under the treatment temperature and processing time (sintering process conditions) which are shown in Table 1 in

the vacuum of  $5x10^{-3}$  Pa, and the sintered compact was obtained (sintering process).

\*\* Hot forging of this sintered compact was carried out in the 700-1150 \*\* atmosphere, and it was considered as the phi15mm round bar (hot-working process).

[0073]\*\* Swaging between the colds of the cold working rate shown in Table 1 was performed to this, and cold work material (test specimen) was obtained (cold working process).

\*\* Aging treatment was further performed to this cold work material all over the heating furnace of Ar gas atmosphere (aging treatment process).

[0074](Explanation for every example) next each example, or the concrete manufacturing conditions for every sample are explained.

(1) The 1st example (sample No.1-7)

As shown in Table 1, this example to the Plastic solid which consists of powder mixture with the presentation of Ti-30Nb-10Ta-5Zr (abbreviation: % is the same as that of the following). After giving the sintering process of 1300 \*\*x 16 hours, considering it as a sintered compact and giving the above-mentioned hot-working process and the cold working process of 87% of a cold working rate to this sintered compact, the aging treatment process of various conditions shown in Table 1 is added to the obtained cold work material.

[0075](2) The 2nd example (sample No.8-10)

This example adds the aging treatment process of the conditions to each sample, after giving the different sintering process and cold working process of conditions which are shown in Table 1 to an alloy with the same presentation as the 1st example.

[0076](3) The 3rd example (sample No.11-17)

This example adds the aging treatment process of different conditions for every sample to it, after giving the different sintering process and cold working process of conditions which are shown in Table 1 to an alloy with a different presentation shown in Table 1.

[0077](4) The 4th example (sample No.18, 19)

To each sample of the 1st example or the 2nd example, this example changes the amount of content oxygen, as shown in Table 1. The conditions of a sintering process, a cold working process, and an aging treatment process are the same as that of the 1st example or the 2nd example almost. The result of this 4th example shows that it is an effective element, when oxygen plans low Young's modulus and high intensity (high elasticity).

[0078](5) Comparative example (sample No.C1-C4)

Sample No.C1 which consists of a presentation as shown in Table 1, or a process condition as a comparative example – C4 were manufactured. Sample No.C1 does not add a cold working process and an aging treatment process with hot—working material. Sample No.C2 adds the aging treatment process that the value of the parameter P is low, without performing cold work to hot—working material. Sample No.C3 adds the aging treatment process that the value of the parameter P is high to cold work material. Va group element which manufactured sample No.C4 with the solution process adds an aging treatment process to less than 30% of ingot.

[0079] (Measurement of a material property) The material property of each sample mentioned above was searched for by the method shown below. About each sample, the tensile test was done using the Instron testing machine, load and elongation were measured, and it asked for the stress-strain diagram. The Instron testing machine is an omnipotent tension tester made from Instron (manufacture name), and a drive system is electric motor controlling expression. Elongation was measured from the output of the strain gauge stuck on the side of a specimen.

[0080]It asked for \*\*\*\* elastic limit intensity and tensile strength by the method mentioned above based on the stress-strain diagram. Elastic deformation ability searched for the

elongation corresponding to \*\*\*\* elastic limit intensity from the stress-strain diagram. As mentioned above, it asked for average Young's modulus as inclination (inclination of a curved tangent) by the stress position equivalent to one half of \*\*\*\* elastic limit intensity acquired based on the stress-strain diagram. Elongation is the elongation after fracture for which it asked from the stress-strain diagram. About each above-mentioned sample, these measurement results searched for were combined with Table 1, and were shown.

[0081]

[Table 1]

| able   | ; []      |                  | <del></del> | <del>,</del> | _        | <del>,</del> | <del></del> |             | <del></del>      | <del></del> |           | _                   | -                      |                     | <del></del>         | .,              | ,               | , .         |                  |           |                  |          |                  |              |
|--|-----------|------------------|-------------|--------------|----------|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------|------------------|-----------|------------------|----------|------------------|--------------|
| 描书   |           | 酸素量0.25%         | 酸素量0.27%    | 酸素量0.23%     | 酸素量0.26% | 酸素量0.22%     | 酸素量0.25%    | 酸素量0.23%    | 酸素量0.22%         | 酸素量0.27%    | 酸素量0.23%  | 酸素量0.27%            | 酸素量0.30%               | 酸素量0.29%            | 酸素量0.31%            | 酸素量0.23%        | 酸素量0.22%        | 酸素量0.25%    | 酸素量0.41%         | 發表量0.55%  | 時効処理なし           | 低P值処理材   | 高P值処理材           | 別の組成材        |
| ひ申   | (%)       | =                | 12          | 13           | 6        | 4            | 7           | 13          | 4                | 4           | 63        | 6                   | 5                      | 11                  | ı,                  | 6               | 2               | 4           | 7                | 5         | 17               | =        | 13               | 18           |
| 引張強度   | (MPa)     | 1077             | 1085        | 1063         | 1128     | 1529         | 1540        | 666         | 1502             | 1541        | 1507      | 1210                | 1487                   | 1094                | 1795                | 1124            | 1501            | , 1555      | 1593             | 1610      | 785              | 793      | 913              | 994          |
| 海<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大<br>大 | <b>%</b>  | 2.0              | 2.1         | . 2.0        | 2.2      | 1.7          | 1.7         | 1.6         | 1.7              | 1.7         | 8.        | 1.7                 | 1.8                    | 1.8                 | 2.1                 | 2.1             | 1.8             | 1,8         | 1.8              | 1.8       | =                | =        | 1.3              | =            |
| 引張彈性閥強度  | (MPa)     | 1034             | 1047        | 1020         | 1083     | 1476         | 1483        | 696         | 1458             | 1481        | 1447      | 1164                | 1421                   | 1013                | 1720                | 1081            | 1441            | 1505        | 1552             | 1573      | 754              | 769      | 872              | 864          |
| 中なイング事   | (GPa)     | 51               | 49          | 20           | 20       | 87           | 86          | 62          | 35               | 85          | 79        | . 67                | 81                     | 56                  | 8                   | 51              | 82              | 82          | 98               | 88        | 99               | 89       | 65               | 8            |
|  | <u> </u>  | 8.5              | 9.3         | 11.0         | 11.5     | 12.3         | 14.4        | 15.5        | 13,1             | 13.1        | 13.1      | 16.7                | 14.2                   | 10.3                | 14.4                | 10.5            | 13.1            | 13.1        | 13.1             | <b>←</b>  | ī                | 6.7      | 23.5             | 14.9         |
| 理条件  | 整(24)     | -                | 0.5         | 12           | 1        | 24           | Į           | 1           | 12               | Į           | ļ         | 2                   | 12                     | 0.5                 | 24                  | -               | 12              | <b>—</b>    | 12               | -         | ı                | 4        | -                | 4            |
| 時効処理   | 編(C)      | 150              | 200         | 250          | 300      | <b>←</b>     | 400         | 200         | 350              | <b>.</b>    | <b></b> - | 550                 | 400                    | 250                 | 400                 | ←               | 350             | <b>←</b>    | 350              | ←         | ,                | 20       | 900              | 450          |
| <b>松</b><br>配<br>田   | %         | 87               | <b></b>     | ←            | <b>←</b> | <b>←</b>     | <b>←</b>    | <b></b>     | 80               | 92          | <b>←</b>  | 91                  | <del>-</del>           | <b>4</b>            | <b>—</b>            | 87              | <b>←</b>        | <b>—</b>    | 91               | ţ         | -                | ı        | 87               | 1            |
| 茶件   | 本<br>(hr) | 16               | -           | <u></u>      | <b>—</b> | <b>←</b>     | <b>←</b>    | <del></del> | 4                | 8           | 2         | æ                   | 4                      | 2                   | 16                  | 4               | 4               | 4           | 16               | <b></b>   | 16               | Ļ        | <b>-</b>         | ı            |
| 松  | (CC)      | 1300             | <b>←</b>    | -            | <b>←</b> | ←            | <b>←</b>    | <b>←</b>    | 1300             | 1260        | <b>←</b>  | 1300                | 1450                   | 1400                | 1300                | 1300            | -               | -           | 1300             | Ţ         | 1300             | <b>←</b> | <b>-</b>         | ı            |
| 合金組成   | (質量%)     | Ti-30Nb-10Ta-5Zr | <b>—</b>    | <b>‡</b>     | <b>-</b> |              | <b>-</b>    | <b>-</b>    | Ti-30Nb-10Ta-5Zr | <b>←</b>    | <b>←</b>  | Ti-23Nb-4Ta-18Zr-5V | Ti-25Nb-6Ta-2Zr-3V-3Hf | Ti-30Nb-4Ta-10Zr-6V | Ti-12Nb-30Ta-7Zr-2V | Ti-37Nb-3Ta-3Zr | Ti-35Nb-3Ta-9Zr | Ti-35Nb-9Zr | Ti-30Nb-10Ta-5Zr | <b>—</b>  | Ti-30Nb-10Ta-5Zr | <b>+</b> | Ti-30Nb-10Ta-5Zr | Ti-13Nb-13Zr |
| 双  | o<br>S    | -                | 2           | e            | 4        | ιc           | φ           | 7           | ω                | 6           | 2         | =                   | 12                     | 13                  | 14                  | 12              | 16              | 1,          | 82               | 19        | ១                | 8        | ខ                | 2            |
|  |           |                  |             | <b>-</b> 24  |          | <b>3</b> 5   |             |             | ある               | 张摇          | <u>\$</u> |                     | •                      | 織の                  | 张摇                  | 壑               |                 |             | 実 施              | <u>20</u> |                  | 出数       | 壓                |              |

[0082](Evaluation)

\*\* When \*\*\*\* elastic limit intensity or a tensile strength example, and a comparative example are contrasted, by performing suitable cold work and aging treatment shows that \*\*\*\* elastic limit intensity or tensile strength is rising by about 250-800 MPa.

[0083]\*\* Although average Young's modulus or elastic deformation ability average Young's modulus may be accompanied by some rises by adding aging treatment, in any case, average Young's modulus is 90 or less GPa.

It turned out that average Young's modulus can be controlled by choosing aging treatment conditions appropriately.

By improvement in intensity, and control of average Young's modulus, elastic deformation ability also showed not less than 1.6% of big value, and has checked that the titanium alloy of quantity \*\*\*\* elastic limit intensity was obtained by high elasticity deformability.

[0084]

[Effect of the Invention] Thus, according to the titanium alloy of this invention, since it is quantity \*\*\*\* elastic limit intensity in high elasticity deformability, it can use for various products broadly, and since it excels also in cold work nature, the productivity drive of them can also be planned. According to the manufacturing method of the titanium alloy of this invention, such a titanium alloy can be obtained easily.

[Translation done.]

16 of 16 8/4/2008 11:51 AM

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a figure showing a stress-strain diagram typically, the Drawing A shows the thing of the titanium alloy concerning this invention, and the Drawing B shows the thing of the conventional titanium alloy.

[Translation done.]

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-249836 (P2002-249836A)

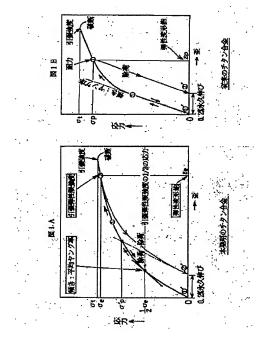
(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

| (51) Int.Cl.7 |       | 識別記号               |           | FΙ   |     |           |             | รี            | -7]-ド(参考) |
|---------------|-------|--------------------|-----------|------|-----|-----------|-------------|---------------|-----------|
| C 2 2 C       | 14/00 |                    |           | C 2  | 2 C | 14/00     |             | Z             | 4K018     |
| B 2 2 F       | 3/10  |                    |           | B 2  | 2 F | 3/10      |             | F             |           |
| C 2 2 F       | 1/18  |                    |           | C 2  | 2 F | 1/18      |             | H             |           |
| # B22F        | 1/00  |                    |           | B 2  | 2 F | 1/00      |             | J             |           |
| C 2 2 F       | 1/00  | 602                |           | C 2  | 2 F | 1/00      |             | 602           |           |
|               |       |                    | 審查請求      | 未請求  | 於請  | ぎ項の数38    | OL          | (全 14 頁)      | 最終頁に続く    |
| (21)出願番号      | -     | 特願2001-387666(P200 | 1-387666) | (71) | 出願, | ሊ 0000036 | 609         |               |           |
|               |       |                    |           |      |     | 株式会       | 社豊田         | 中央研究所         |           |
| (22)出願日       |       | 平成13年12月20日(2001.  | . 12. 20) |      |     | 愛知県       | 愛知郡:        | <b>長久手町大字</b> | 長湫字横道41番  |
|               |       |                    |           |      |     | 地の1       |             |               |           |
| (31)優先権主      | 張番号   | 特願2000-386949(P200 | 0-386949) | (72) | 発明和 | 皆 ファン     | <b>ў</b> в. | ンハン           |           |
| (32)優先日       |       | 平成12年12月20日(2000   | . 12. 20) |      |     | 愛知県       | 愛知郡:        | 長久手町大字        | 長湫字横道41番  |
| (33)優先権主      | 張国    | 日本(JP)             |           |      |     | 地の14      | 株式会         | 社豊田中央研        | 究所内       |
|               |       |                    |           | (72) | 発明す | 皆 古田 :    | 忠彦          |               |           |
|               |       |                    |           |      |     | 愛知県       | 愛知郡         | <b>長久手町大字</b> | 長湫字橫道41番  |
|               |       |                    |           |      |     | 地の14      | 株式会         | 社豊田中央研        | 究所内       |
|               |       |                    |           | (74) | 代理》 | L 1000817 | 776         |               |           |
|               |       |                    |           |      |     | 弁理士       | 大川          | 宏             |           |
|               |       |                    |           |      |     |           |             |               | 最終頁に続く    |

## (54) 【発明の名称】 高弾性変形能を有するチタン合金およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】高弾性変形能を有するチタン合金を提供する。 【解決手段】Va族元素と残部が実質的にチタンとからなるチタン合金原材に10%以上の冷間加工を加える冷間加工工程と、冷間加工工程後に得られた冷間加工材に処理温度が150℃~600℃の範囲でラルソン・ミラー・パラメータPが8.0~18.5となる時効処理を施す時効処理工程とを施すことにより得られる引張弾性限強度が950MPa以上で弾性変形能が1.6%以上であることを特徴とするチタン合金。このチタン合金は、高弾性変形能で高引張弾性限強度を有するため、各種製品に幅広く利用できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Va族(バナジウム族)元素と残部が実質的にチタン(Ti)とからなり、

引張弾性限強度が950MPa以上で、弾性変形能が 1.6%以上であることを特徴とする高弾性変形能を有 するチタン合金。

【請求項2】全体を100%(質量百分率:以下同様) とした場合に、前記Va族元素を30~60%含む請求 項1に記載のチタン合金。

【請求項3】全体を100%とした場合に、ジルコニウム(Zr)とハフニウム(Hf)とスカンジウム(Sc)とからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下含む請求項1または2に記載のチタン合金。 【請求項4】全体を100%とした場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下と、前記Va族元素を該金属元素群中の1種以上の元素との合計が30~60%となるように含む請求項1に記載のチタン合金。

【請求項5】クロム(Cr)とモリブデン(Mo)とマンガン(Mn)と鉄(Fe)とコバルト(Co)とニッケル(Ni)とからなる金属元素群中の1種類以上の元素を含む請求項1~4のいずれかに記載のチタン合金。

【請求項6】全体を100%とした場合に、前記Crと前記Moとはそれぞれ20%以下であり、前記Mnと前記Feと前記Coと前記Niとはそれぞれ10%以下である請求項5に記載のチタン合金。

【請求項7】アルミニウム(A 1)を含む請求項1~6 のいずれかに記載のチタン合金。

【請求項8】全体を100%とした場合に、前記A1は、0.3~5%である請求項7に記載のチタン合金。 【請求項9】全体を100%とした場合に、0.08~0.6%の酸素(0)を含む請求項1~8のいずれかに記載のチタン合金。

【請求項10】全体を100%とした場合に、0.05 ~1.0%の炭素(C)を含む請求項1~9のいずれか に記載のチタン合金。

【請求項11】全体を100%とした場合に、0.05 ~0.8%の窒素(N)を含む請求項1~10のいずれ かに記載のチタン合金。

【請求項12】全体を100%とした場合に、0.01 ~1.0%のホウ素(B)を含む請求項1~11のいず れかに記載のチタン合金。

【請求項13】Va族元素と残部が実質的にチタンとからなるチタン合金原材に10%以上の冷間加工を加える冷間加工工程と、該冷間加工工程後に得られた冷間加工材に処理温度が150℃~600℃の範囲でラルソン・ミラー(Larson-Miller)パラメータP(以降、単に「パラメータP」と称する。)が8.0~18.5となる時効処理を施す時効処理工程とを経て製造さる請求項1~12のいずれかに記載のチタン合金。

【請求項14】前記時効処理工程は前記処理温度が150℃~300℃の範囲で前記パラメータPが8.0~12.0であり、前記引張弾性限強度は1000MPa以上、前記弾性変形能は2.0%以上で、平均ヤング率が75GPa以下である請求項13に記載のチタン合金。 【請求項15】前記時効処理工程は前記処理温度が300℃~450℃の範囲で前記パラメータPが12.0~14.5であり、前記引張弾性限強度は1400MPa以上、平均ヤング率が95GPa以下である請求項13に記載のチタン合金。

【請求項16】 Va族元素と残部が実質的にチタンとからなるチタン合金原材に10%以上の冷間加工を加える冷間加工工程と、

該冷間加工工程後に得られた冷間加工材に処理温度が150℃~600℃の範囲でパラメータPが8.0~18.5となる時効処理を施す時効処理工程とからなり、引張弾性限強度が950MPa以上で弾性変形能が1.6%以上となるチタン合金を製造することを特徴とする高弾性変形能を有するチタン合金の製造方法。

【請求項17】前記時効処理工程は前記処理温度が150 $\sim$ 300 $\sim$ 0範囲で前記パラメータPが8.0~12.0であり、

前記チタン合金は前記引張弾性限強度が1000MPa 以上、前記弾性変形能が2.0%以上で、平均ヤング率 が75GPa以下である請求項16に記載のチタン合金 の製造方法。

【請求項18】前記時効処理工程は前記処理温度が300 $^{\circ}$ 0 $^{\circ}$ 4500 $^{\circ}$ 0 節囲で前記パラメータPが12.00 $^{\circ}$ 14.50 $^{\circ}$ 0

前記チタン合金は前記引張弾性限強度が1400MPa 以上、平均ヤング率が95GPa以下である請求項16 に記載のチタン合金の製造方法。

【請求項19】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、前記Va族元素を30~60%含む請求 項16~18のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項20】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下含む請求項16~19のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項21】前記チタン合金原材は、全体を100%とした場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下と、前記Va族元素を該金属元素群中の1種以上の元素との合計が30~60%となるように含む請求項16~18のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項22】前記チタン合金原材は、CrとMoとMnとFeとCoとNiとからなる金属元素群中の1種類以上の元素を含む請求項16~21のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項23】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、前記Crと前記Moとをそれぞれ20% 以下、前記Mnと前記Feと前記Coと前記Niとをそれぞれ10%以下含む請求項22に記載のチタン合金の 製造方法。

【請求項24】前記チタン合金原材は、A1を含む請求項16~23のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項25】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、前記A1を0.3~5%含む請求項24 に記載のチタン合金の製造方法。

【請求項26】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、0.08~0.6%のOを含む請求項1 6~25のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項27】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、0.05~1.0%のCを含む請求項1 6~26のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項28】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、0.05~0.8%のNを含む請求項1 6~27のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項29】前記チタン合金原材は、全体を100% とした場合に、0.01~1.0%のBを含む請求項1 6~28のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項30】前記チタン合金原材は、チタンとVa族元素とを含む少なくとも二種以上の原料粉末を混合する混合工程と、該混合工程後に得られた混合粉末を所定形状の成形体に成形する成形工程と、該成形工程後に得られた成形体を加熱して焼結させる焼結工程と、により製造される請求項16~29のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項31】前記焼結工程は、処理温度を1200℃ ~1600℃とし処理時間を0.5~16時間とする工程である請求項30に記載のチタン合金の製造方法。

【請求項32】前記チタン合金原材は、さらに、前記焼結工程後に得られる焼結体へ熱間加工を加える熱間加工工程を経て製造される請求項30に記載のチタン合金の製造方法。

【請求項33】前記熱間加工工程は、加工温度を600 ~1100℃とする工程である請求項32に記載のチタン合金の製造方法。

【請求項34】前記チタン合金原材は、チタンとVa族元素とを含む原料粉末を所定形状の容器に充填する充填工程と、該充填工程後に熱間静水圧法(HIP法)を用いて該容器中の該原料粉末を焼結させる焼結工程と、により製造される請求項16~29のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項35】前記原料粉末は、全体を100%とした場合に、前記Va族元素を30~60%含む請求項30~34のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項36】前記原料粉末は、全体を100%とした

場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下含む請求項30~35のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項37】前記原料粉末は、全体を100%とした場合に、合計で20%以下のZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素と、該金属元素群中の1種以上の元素との合計が30~60%となる前記Va族元素とを含む請求項30~34のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

【請求項38】前記原料粉末は、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、Fe、錫(Sn)、Al、O、C、NおよびBの少なくとも一種以上の元素を含む請求項30~37のいずれかに記載のチタン合金の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン合金および その製造方法に関するものである。詳しくは、各種製品 に利用できる、弾性限強度と弾性変形能に優れるチタン 合金とその製造方法に関するものである。

## [0002]

【従来の技術】チタン合金は比強度に優れるため、航 空、軍事、宇宙、深海探査等の分野で従来から使用され てきた。自動車分野でも、レーシングエンジンのバルブ リテーナやコネクテング・ロッド等にチタン合金が使用 されている。また、チタン合金は耐食性にも優れるた め、腐食環境下で使用されることも多い。例えば、化学 プラントや海洋建築物等の資材に、また、凍結防止剤に よる腐食防止等を目的として自動車のフロント・バンパ ・ロウアーやリア・バンパ・ロウアー等に使用されてい る。さらに、その軽量性(比強度)と耐アレルギー性 (耐食性) に着目して、腕時計等の装身具にチタン合金 が使用されている。このように、多種多様な分野でチタ ン合金が使用されており、代表的なチタン合金として、 例えば、Ti-5A1-2.5Sn(α合金)、Ti-6 A l - 4 V (α-β合金)、Ti-13V-11Cr -3A1 (β合金) 等がある。

【0003】ところで、従来は、チタン合金の優れた比強度や耐食性が注目されていたが、最近では、その優れた弾性も注目されつつある。例えば、生体適合品(例えば、人工骨等)、装身具(例えば、眼鏡のフレーム等)、スポーツ用品(例えば、ゴルフクラブ等)、スプリングなどに、弾性に優れたチタン合金が使用されつつある。具体的には、高弾性のチタン合金を人工骨に使用した場合、その人工骨は、人骨に近い弾性をもち、比強度、耐食性と併せて生体適合性に優れたものとなる。

【0004】また、高弾性のチタン合金からなる眼鏡フレームは、頭部に柔軟にフィットし、装着者に圧迫感を与えないし、衝撃吸収性にも優れる。また、ゴルフクラブのシャフトやヘッドに高弾性のチタン合金を使用すると、しなやかなシャフトや固有振動数の低いヘッドが得

られ、ゴルフボールの飛距離が伸びると言われている。 また、高弾性のチタン合金をスプリングに使用すれば、 軽量で弾性限度の大きなバネが得られる。このような事 情の下、本発明者は、各種分野で利用拡大を一層図れ る、従来レベルを超越した高弾性(高弾性変形能)かつ 高強度(高引張弾性限強度)のチタン合金を開発するこ とを考えた。そして、先ず、弾性に優れたチタン合金に 関する従来技術を調査したところ、次のような公報が発 見された。

【0005】 ①特開平10-219375号公報 この公報には、NbとTaとを合計で20~60%含む チタン合金が開示されている。このチタン合金は、その 組成の原料を溶解し、ボタンインゴットを鋳造し、その ボタンインゴットに冷間圧延、溶体化処理、時効処理を 順次行って製造され、75GPa以下という低ヤング率 を得ている。そして、このチタン合金は、低ヤング率で あるため、弾性に富むとも思われる。しかし、その公報 に開示された実施例からも解るように、低ヤング率と共 に引張強度も低下している。このため、そのチタン合金 は、弾性限内での変形能力(弾性変形能)が小さく、チ タン合金の用途拡大を図れる程の十分な弾性をもつもの ではない。

【0006】②特開平2-163334号公報 この公報には、「Nb: $10\sim40\%$ 、V: $1\sim10$ %、A1: $2\sim8\%$ 、Fe、Cr、Mn:81%以下、Zr:3%以下、O: $0.05\sim0.3\%$ 、残部がTiからなる冷間加工性に優れたチタン合金」が開示されている。このチタン合金も、組成となる原料をプラズマ溶解、真空アーク溶解、熱間鍛造、固溶化処理して製造される。こうして、冷間加工性に優れたチタン合金が得られるとその公報にはある。しかし、その公報では、その弾性や強度について具体的な記載が何らされていない。

【0007】③特開平8-299428号公報 この公報には、20~40%のNbと4.5~25%の Taと2.5~13%のZrと残部が実質的にTiとからなり、ヤング率が65GPa以下のチタン合金で形成された医療器具が開示されている。しかし、このチタン合金も、低ヤング率であると共に低強度であるため、弾性に優れたものではない。

【0008】 ④特開平6-73475号公報、特開平6-233811号公報および特表平10-501719号公報

これらの公報には、ヤング率が75GPa以下で引張強度が700MPa以上のチタン合金(Ti-13Nb-13Zr)が開示されているが、高弾性には強度的に不十分である。なお、それらの公報の請求の範囲には、Nb:  $35\sim50\%$ とあるが、それに相当する具体的な実施例は開示されていない。

【0009】 ⑤特開昭61-157652号公報 この公報には、「Tiを40~60%含有し、残部が実 質上Nbよりなる金属装飾品」が開示されている。その金属装飾品は、Ti-45Nbの組成原料をアーク溶解後、鋳造、鍛造圧延し、そのNb合金を冷間深絞加工して製造される。しかし、その公報には、具体的な弾性や強度について何ら記載されていない。

【0010】⑥特開平6-240390号公報 この公報には、「10%から25%未満のバナジウムを 含み、酸素含有量を0.25%以下とし、そして残部が チタンおよび不可避的不純物からなるゴルフドライバー ヘッド用材料」が開示されている。しかし、その公報に は、その弾性に関して何ら記載されていない。

【0011】の特開平5-11554号公報 この公報には、「超弾性を有するNi-Ti合金のロストワックス精密鋳造法により製作したゴルフクラブのヘッド」が開示されている。そして、Nb、V等を若干添加しても良い旨も、その公報には記載されている。しかし、それらの具体的な組成や弾性について何ら記載がない。

【0012】 ②特開昭52-147511号公報 この公報には、「チタン10~85重量%、炭素0.2 重量%以下、酸素0.13~0.35重量%、窒素0. 1重量%以下、残部ニオブからなる耐食性強力ニオブ合金」が開示されている。さらに、その組成をもつ合金の溶解鋳造後に、熱間鍛造、冷間加工および時効処理を施すことにより、さらに高強度で冷間加工性に優れるニオブ合金が得られる旨が開示されている。しかし、その公報中には、具体的なヤング率や弾性について何ら記載されていない。

## [0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みて為されたものである。つまり、各種分野で一層の利用拡大を図れる、従来レベルを超越した弾性に富むチタン合金を提供することを目的とする。さらに、そのチタン合金の製造に適した製造方法を提供することを目的とする。

#### [0014]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者はこの 課題を解決すべく鋭意研究し、試行錯誤を重ねた結果、 Va族元素とTiとからなる、高弾性変形能かつ高引張 弾性限強度のチタン合金およびその製造方法を開発する に至ったものである。

(チタン合金)すなわち、本発明のチタン合金は、Va族元素と残部が実質的にチタン(Ti)とからなり、引張弾性限強度が950MPa以上で、弾性変形能が1.6%以上であることを特徴とする。TiとVa族元素との組合わせにより、従来になく高弾性変形能かつ高引張弾性限強度のチタン合金が得られたものである。そして、このチタン合金は各種製品に幅広く利用することができ、それらの機能向上や設計自由度の拡大を図れる。なお、Va族元素は、バナジウム、ニオブ、タンタルの

一種でも複数種でも良い。これらの元素はいずれも $\beta$ 相 安定化元素であるが、必ずしも、本発明のチタン合金が 従来の $\beta$ 合金であることを意味するものではない。

【0015】ところで、このチタン合金は、優れた弾性 変形能と引張弾性限強度に加えて、優れた冷間加工性を も備えることを本発明者は確認している。しかし、この チタン合金が、何故、弾性変形能、引張弾性限強度に優 れるのか、未だ定かではない。もっとも、これまでに為 された本発明者による懸命な調査研究から、それらの特 性について、次のように考えることができる。つまり、 本発明者が本発明のチタン合金に係る一試料を調査した 結果、このチタン合金に冷間加工を施しても、転位がほ とんど導入されず、一部の方向に(110)面が非常に 強く配向した組織を呈していることが明らかになった。 しかも、TEM(透過電子顕微鏡)で観察した111回 折点を用いた暗視野像において、試料の傾斜と共に像の コントラストが移動していくのが観察された。これは観 察している(111)面が湾曲していることを示唆して おり、同様のことが高倍率の格子像直接観察によっても 確認された。そして、この(111)面の湾曲の曲率半 径は500~600nm程度と極めて小さなものであっ

【0016】これらのことから、本発明のチタン合金は、転位の導入ではなく、結晶面の湾曲によって加工の影響を緩和すると言う、従来の金属材料では全く知られていない性質を有することを意味していると考えられる。また、転位は、110回折点を強く励起した状態で、極一部に観察されたが、110回折点の励起をなくすとほとんど観察されなかった。これは、転位周辺の変位成分が著しく<110>方向に偏っていることを示しており、本発明のチタン合金は非常に強い弾性異方性を有することを示唆している。理由は定かではないが、この弾性異方性も、本発明に係るチタン合金の高弾性変形能、高引張弾性限強度、優れた冷間加工性の発現等と密接に関係していると考えられる。

【0017】ここで、「引張弾性限強度」とは、試験片への荷重の負荷と除荷とを徐々に繰り返して行う引張試験において、永久伸び(歪み)が0.2%に到達したときに負荷していた応力を言う(詳しくは、後述する)。また「弾性変形能」とは、前記引張弾性限強度内における試験片の伸びを意味し、高弾性変形能とは、その伸びが大きいことを示す。この引張弾性限強度は、順に、950MPa以上、1200MPa以上、1400MPa以上となるほど好ましい。また、弾性変形能は、順に、1.6%以上、1.7%以上、1.8%、1.9%、2.0%、2.1%、2.2%以上となるほど好ましい。なお、以降、単に「強度」と言うときは、「引張弾性限強度」または試験片が破断するときの「引張強度」のいずれか一方または両方を指す。

【0018】本発明でいう「チタン合金」は、Tiを含

有する合金を意味し、Tiの含有量を特定するものではない。従って、Ti以外の成分(例えば、Nb等)が合金全体の50質量%以上を占める場合でも、Tiを含む合金である限り、本明細書ではそれを「チタン合金」と便宜的に称する。また、その「チタン合金」は、種々の形態を含むものであり、素材(例えば、鋳塊、スラブ、ビレット、焼結体、圧延品、鍛造品、線材、板材、棒材等)に限らず、それを加工したチタン合金部材(例えば、中間加工品、最終製品、それらの一部等)も包含するものである(以下同様)。

【0019】(チタン合金の製造方法)上述した高弾性 変形能で高引張弾性限強度のチタン合金は、例えば、次 に述べる本発明の製造方法により得ることができる。 ①すなわち、本発明のチタン合金の製造方法は、Va族 元素と残部が実質的にチタンとからなるチタン合金原材 に10%以上の冷間加工を加える冷間加工工程と、該冷 間加工工程後に得られた冷間加工材に処理温度が150 ℃~600℃の範囲でパラメータP(ラルソン・ミラー ・パラメータP:詳細は後述する。)が8.0~18. 5となる時効処理を施す時効処理工程とからなり、引張 弾性限強度が950MPa以上で弾性変形能が1.6% 以上となるチタン合金を製造することを特徴とする。こ の製造方法により、高弾性変形能で高引張弾性限強度の チタン合金が得られる理由は必ずしも定かではないが、 チタン合金原材に所定量の冷間加工を施した後、適切な 条件下で時効処理を施すことにより、弾性異方性が維持 されると共に、ヤング率の急激な上昇が回避され、高弾 性変形能で高引張弾性限強度のチタン合金が得られると 考えられる。

【0020】②そのチタン合金原材は、例えば、次のように製造することができる。すなわち、前記チタン合金原材は、チタンとVa族元素とを含む少なくとも二種以上の原料粉末を混合する混合工程と、該混合工程後に得られた混合粉末を所定形状の成形体に成形する成形工程と、該成形工程後に得られた成形体を加熱して焼結させる焼結工程と、により製造されると好適である。(以下、適宜、この製造方法を「混合法」と略称する。)【0021】③また、前記チタン合金原材は、チタンとVa族元素とを含む原料粉末を所定形状の容器に充填する充填工程と、該充填工程後に熱間静水圧法(HIP法)を用いて該容器中の該原料粉末を焼結させる焼結工程と、により製造されると好適である。(以下、適宜、この製造方法を「HIP法」と略称する。)上述した製造方法は、本発明のチタン合金を得るために

り製造されても良い。 【0022】

【発明の実施の形態】以下に、実施形態を挙げて、本発

好ましい製造方法である。もっとも、本発明のチタン合

金は、それらの製造方法によって得られたものに限定さ

れるものでない。例えば、チタン合金原材は溶解法によ

明をさらに詳しく説明する。なお、以降に列挙する材料 特性、合金組成、製造工程等からなる各項目の内容は、 適宜組合わせが可能であり、例示した組合わせに限られ るものではない。

#### (チタン合金)

(1) 弾性変形能、引張弾性限強度および平均ヤング率本発明のチタン合金に関する弾性変形能と引張弾性限強度とについて、図1A、Bを用いて以下に詳述する。図1Aは、本発明に係るチタン合金の応力-歪み線図を模式的に示した図であり、図1Bは、従来のチタン合金(Ti-6Al-4V合金)の応力-歪み線図を模式的に示した図である。

【0023】0図18に示すように、従来の金属材料では、引張応力の増加に比例して伸びが直線的に増加する(0' -0間)。そして、その直線の傾きによって従来の金属材料のヤング率は求められる。換言すれば、そのヤング率は、引張応力(公称応力)をそれと比例関係にある歪み(公称歪み)で除した値となる。このように応力と歪みとが比例関係にある直線域(0' -0間)では、変形が弾性的であり、例えば、応力を除荷すれば、試験片の変形である伸びは0に戻る。しかし、さらにその直線域を超えて引張応力を加えると、従来の金属材料は塑性変形を始め、応力を除荷しても、試験片の伸びは0に戻らず、永久伸びを生じる。

【0024】通常、永久伸びが0.2%となる応力 σ p を0.2%耐力と称している(JIS Z 224 1)。この0.2%耐力は、応力一歪み線図上で、弾性変形域の直線(①′一①:立ち上がり部の接線)を0.2%伸び分だけ平行移動した直線(②′一②)と応力一歪み曲線との交点(位置②)における応力でもある。従来の金属材料の場合、通常、「伸びが0.2%程度を超えると、永久伸びになる」という経験則に基づき、0.2%耐力≒引張弾性限強度と考えれられている。逆に、この0.2%耐力内であれば、応力と歪みとの関係は概ね直線的または弾性的であると考えられる。

【0025】②ところが、図1Aの応力-歪み線図からも解るように、このような従来の概念は、本発明のチタン合金には当てはまらない。理由は定かではないが、本発明のチタン合金の場合、弾性変形域において応力-歪み線図が直線とはならず、上に凸な曲線(①'-②)となり、除荷すると同曲線①-①'に沿って伸びが0に戻ったり、②-②'に沿って永久伸びを生じたりする。このように本発明のチタン合金では、弾性変形域(①'-①)ですら、応力と歪みとが直線的な関係になく、応力が増加すれば、急激に伸び(歪み)が増加する。また、除荷した場合も同様であり、応力と歪みとが直線的な関係になく、応力が減少すれば、急激に歪みが減少する。このような特徴が本発明のチタン合金の優れた高弾性変形能として発現していると思われる。

【0026】ところで、本発明のチタン合金の場合、図

1 Aからも解るように、応力が増加するほど応力-歪み 線図上の接線の傾きが減少している。このように、弾性 変形域において、応力と歪みとが直線的に変化しないた め、従来と同様に本発明のチタン合金の弾性変形能を定 義することはできない。また、従来と同様の方法で0. 2%耐力 (σρ')≒引張弾性限強度と評価することも 適切ではない。つまり、本発明のチタン合金の場合、従 来の方法で引張弾性限強度(≒0.2%耐力)を求める と、本来の引張弾性限強度よりも著しく小さい値となっ てしまう。従って、本発明のチタン合金では、もはや、 0.2%耐力≒引張弾性限強度と定義することはできな い。そこで、引張弾性限強度の本来の定義に戻って、本 発明のチタン合金の引張弾性限強度(σe)を前述した ように求め(図1A中の②位置)、その引張弾性限強度 内における試験片の最大の伸びを弾性変形能(ε)と した。

【0027】②また、弾性変形域において、応力と歪みとが直線的な関係にないため、従来のヤング率の概念をそのまま本発明のチタン合金に適用することは好ましくない。そこで、「平均ヤング率」という概念を導入し、本発明に係るチタン合金の一特性を指標することとした。そして、この平均ヤング率を、引張試験により得られた応力—歪み線図上において、引張弾性限強度の1/2に相当する応力位置での傾き(曲線の接線の傾き)と定義した。従って、この平均ヤング率は、厳密な意味でのヤング率の「平均」を指すものではない。なお、図1 Aおよび図1B中、 $\sigma$ tは引張強度であり、 $\varepsilon$ eは本発明のチタン合金の引張弾性限強度( $\sigma$ e)における伸び(弾性変形能)であり、 $\varepsilon$ pは従来の金属材料の0.2%耐力( $\sigma$ p)における伸び(歪み)である。

【0028】 ④このように本発明のチタン合金は、従来 にない特異な応力ー歪み関係を有し、これに加えて相応 の引張弾性限強度を有するため、非常に優れた弾性変形 能、つまり高弾性が得られたものである。この特性に基 づき、本発明は、引張試験で真に永久歪みが0.2%に 到達したときの応力として定義される引張弾性限強度が 950MPa以上であり、加える応力が0から該引張弾 性限強度までの範囲にある弾性変形域内で、該引張試験 により得られた応力ー歪み線図上の接線の傾きが応力の 増加に伴って減少する特性を示し、該応力ー歪み線図上 の接線の傾きから求まるヤング率の代表値として、該引 張弾性限強度の1/2に相当する応力位置での接線の傾 きから求めた平均ヤング率が90GPa以下であり、弾 性変形能が1.6%以上である高弾性変形能を有するチ タン合金とも把握できる。なお、平均ヤング率が85G Pa、80GPa、75GPa、70GPa、65GP a、60GPa、55GPa、50GPaと低下する と、本発明のチタン合金はより優れた弾性変形能を示 す。

【0029】(2)合金組成

以下に述べる合金組成に関する説明は、チタン合金の組成に限らず、チタン合金原材および原料粉末の組成にも共通する。以降では、主に、チタン合金を例にとり説明するが、その内容(含有元素、数値範囲、限定理由等)をチタン合金原材または原料粉末にも援用できる。また、元素の組成範囲を「 $x\sim y\%$ 」という形式で示したが、これは特に断らない限り、下限値(x%)および上限値(y%)も含むものである(以下、同様)。

【0030】①本発明のチタン合金(チタン合金原材ま たは原料粉末、以下同様)は、全体を100%(質量百 分率:以下同様)とした場合に、Va族元素を30~6 0%含むと好適である。Va族元素が30%未満では十 分な弾性変形能が得られず、また、60%を超えると十 分な引張弾性限強度が得られず、チタン合金の密度が上 昇して比強度の低下を招くからである。さらに、60% を越えると、材料偏析が生じ易くなり、材料の均質性が 損われて、靱性や延性の低下も招き易くなるため好まし くない。Va族元素は、V、NbまたはTaのいずれか であるが、それらの1種を含有する場合に限らない。す なわち、それらを2種以上含む場合でも良く、NbとT a、NbとVとNb、TaとVまたはNbとTaとVと を、上記範囲でそれぞれ適量づつ含んでも良い。特に、 Nbは10~45%、Taは0~30%、Vは0~7% であると良い。

【0031】②本発明のチタン合金は、全体を100%とした場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下含むと好適である。Scは、チタンに固溶した場合、Va族元素と共にチタン原子間の結合エネルギーを特異的に低下させ、弾性変形能を向上させる(つまり、ヤング率を低下させる)有効な元素である(参考資料:Proc.9thWorld Conf.on Titanium、(1999)、to be published)。ZrとHfとは、チタン合金の弾性変形能と引張弾性限強度との向上に有効である。これらの元素は、チタンと同族(IVa族)元素であり、全率固溶型の中性的元素であるため、Va族元素によるチタン合金の高弾性変形能を妨げることもない。

【0032】これらの元素が合計で20%を越えると、材料偏析による強度、靱性の低下やコスト上昇を招くため好ましくない。弾性変形能(または、平均ヤング率)、強度、靱性等のバランスを図る上で、それらの元素を合計で、1%以上、さらには、5~15%とすると、より好ましい。特に、Zrは1~15%、Hfは1~15%であると良い。さらに、本発明のチタン合金は、IVa族元素(Ti以外)の1種以上とVa族元素の1種以上とを、上記各範囲で任意に組合わせて含んでも良い。例えば、ZrとNb、TaまたはVの1種以上とを共に含む場合でも、本発明のチタン合金は優れた冷間加工性を損うこともなく、高強度、高弾性を発揮し得

る。

【0033】③また、Zr、HfまたはScは、Va族元素と作用上共通する部分が多いため、所定の範囲内でVa族元素と置換することもできる。つまり、本発明のチタン合金は、全体を100%とした場合に、ZrとHfとScとからなる金属元素群中の1種以上の元素を合計で20%以下と、前記Va族元素を該金属元素群中の1種以上の元素との合計が30~60%となるように含むようにしても良い。Zr等を合計で20%以下としたのは、前述したとおりである。また、同様に、それらの元素を合計で1%以上、さらには、5~15%とすると、より好ましい。

【0034】 ④本発明のチタン合金は、CrとMoとMnとFeとCoとNiとからなる金属元素群中の1種類以上の元素を含むと好適である。より具体的には、全体を100%とした場合に、CrとMoとはそれぞれ20%以下であり、MnとFeとCoとNiとはそれぞれ10%以下であると好適である。CrとMoとは、チタン合金の強度と熱間鍛造性とを向上させる上で有効な元素である。熱間鍛造性が向上すると、チタン合金の生産性や歩留まりの向上が図れる。ここで、CrやMoが、20%を越えると、材料偏析が生じ易くなり、均質な材料を得ることが困難となる。それらの元素を1%以上とすると、固溶強化により強度向上を図れ、3~15%とすると、一層好ましい。

【0035】Mn、Fe、Co、Niは、Mo等と同様、チタン合金の強度と熱間鍛造性を向上させる上で有効な元素である。従って、Mo、Cr等の代わりに、またはMo、Cr等と共にそれらの元素を含有させても良い。但し、それらの元素が10%を越えると、チタンとの間で金属間化合物を形成し、延性が低下してしまうため好ましくない。それらの元素を1%以上とすると、固溶強化により強度向上を図れ、2~7%とすると一層好ましい。

【0036】 ⑤さらに、前記金属元素群に錫(Sn)を加えると好適である。すなわち、本発明のチタン合金は、CrとMoとMnとFeとCoとNiとSnとからなる金属元素群中の1種類以上の元素を含むと好適である。より具体的には、全体を100%とした場合に、CrとMoとはそれぞれ20%以下であり、MnとFeとCoとNiとSnとはそれぞれ10%以下であると好適である。

【0037】Snは $\alpha$ 安定化元素であり、チタン合金の強度を向上させる上で有効な元素である。従って、10%以下のSnを、Mo等の元素と共に含有させると良い。Snが10%を越えると、チタン合金の延性が低下して加工性の低下を招く。Snを1%以上、さらには、2~8%とすると、高弾性変形能化と高引張弾性限強度化との両立を図る上でより好ましい。なお、Mo等の元素については、前述と同様である。

【0038】⑥本発明のチタン合金は、A1を含むと好適である。具体的には、A1が、全体を100%とした場合に0.3~5%であると、一層好適である。A1は、チタン合金の強度を向上させる上で有効な元素である。従って、本発明のチタン合金が、0.3~5%のA1を、MoやFe等の代りに、またはそれらの元素と共に含有すると良い。A1が0.3%未満では固溶強化作用が不十分で、十分な強度の向上が図れない。また、5%を越えると、チタン合金の延性を低下させる。A1を0.5~3%とすると、強度が安定してより好ましい。なお、A1をSnと共に添加すると、チタン合金の靱性を低下させることなく、強度を向上させることができてより好ましい。

【0039】の本発明のチタン合金は、全体を100% とした場合に、0.08~0.6%のOを含むと好適である。また、全体を100%とした場合に、0.05~1.0%のCを含むと好適である。また、全体を100%とした場合に、0.05~0.8%のNを含むと好適である。まとめると、全体を100%とした場合に、0.08~0.6%のOと0.05~1.0%のCと0.05~0.8%のNとからなる元素群中の1種類以上の元素を含むと好適である。

【0040】O、CおよびNは、いずれも侵入型の固溶強化元素であり、チタン合金の $\alpha$ 相を安定にし、強度向上に有効な元素である。Oが0.08%未満、CまたはNが0.05%未満では、チタン合金の強度向上が十分ではない。また、Oが0.6%を超え、Cが1.0%を超え、またはNが0.8%を超えると、チタン合金の脆化を招き、好ましくない。Oを0.1%以上、さらには0.15 $\sim$ 0.45%とし、または、Cを0.1 $\sim$ 0.8%、Nを0.1 $\sim$ 0.6%とすると、チタン合金の強度と延性とのバランスを図れてより好ましい。

【0041】 ②本発明のチタン合金は、全体を100% とした場合に、0.01~1.0%のBを含むと好適である。Bは、チタン合金の機械的な材料特性と熱間加工性とを向上させる上で有効な元素である。Bは、チタン合金に殆ど固溶せず、そのほぼ全量がチタン化合物粒子(TiB粒子等)として析出する。この析出粒子が、チタン合金の結晶粒成長を著しく抑制して、チタン合金の組織を微細に維持するからである。Bが0.01%未満では、その効果が十分ではなく、1.0%を超えると、高剛性の析出粒子が増えることにより、チタン合金の弾性変形能と冷間加工性との低下を招いてしまう。

【0042】なお、Bの添加量をTiB粒子で換算すると、0.01%のBは、0.055体積%のTiB粒子となり、1%のBは、5.5体積%のTiB粒子となる。従って、本発明のチタン合金は、0.055体積%~5.5体積%のホウ化チタン粒子を含むものでも良い。ところで、上述の各組成元素は、所定の範囲内で、任意に組合わせることができる。具体的には、前記乙

r、Hf、Sc、Cr、Mo、Mn、Fe Co N i 、Sn 、A1 、O 、C 、N 、B を、適宜、前記範囲内で選択的に組合わせ、本発明のチタン合金とすることができる。勿論、本発明のチタン合金の趣旨を逸脱しない範囲内で、別の元素をさらに配合しても良い。

【 0 0 4 3 】 ( 3 ) 製造方法により特定されるチタン合金

上述したチタン合金は、その製造方法が特に限定されるものではなく、溶解法や後述の焼結法を用いても製造することができる。また、製造途中の各段階で、冷間加工、熱間加工、熱処理等を施すことにより、得られるチタン合金の材料特性を調整することも可能である。例えば、本発明のチタン合金が次のようなものであると好ましい。すなわち、本発明のチタン合金は、Va族元素と残部が実質的にチタンとからなるチタン合金原材に10%以上の冷間加工を加える冷間加工工程と、該冷間加工工程後に得られた冷間加工材に処理温度が150℃~60℃の範囲でラルソン・ミラー・パラメータPが8.0~18.5となる時効処理を施す時効処理工程とを経て製造されるものであると好適である。

【0044】また、この時効処理工程は、前記処理温度が150℃~300℃の範囲でパラメータPが8.0~12.0であり、前記引張弾性限強度が1000MPa以上で前記弾性変形能が2.0%以上であるチタン合金が得られると好適である。また、この時効処理工程は、前記処理温度が300℃~450℃の範囲でパラメータPが12.0~14.5であり、前記引張弾性限強度が1400MPa以上で弾性変形能が1.6%以上であるチタン合金が得られると好適である。冷間加工工程および時効処理工程の詳細は後述する。

### 【0045】(チタン合金の製造方法)

#### (1)冷間加工工程

冷間加工工程は、高弾性変形能で高引張弾性限強度のチタン合金を得る上で有効な工程である。本発明者の研究によれば、このような冷間加工がチタン合金内に加工歪みを付与し、この加工歪みが原子レベルでのミクロ的な構造変化を組織内にもたらして、チタン合金の弾性変形能の向上に寄与すると考えられる。また、この冷間加工を加えることにより、原子レベルでのミクロ的な構造変化を生じる。この構造変化に伴う弾性歪みの蓄積が、チタン合金の引張弾性限強度の向上に寄与していると考えられる。

【0046】ところで、この冷間加工工程は、冷間加工率を10%以上とする工程であると好適であり、さらには、冷間加工率を50%以上、70%以上、90%以上、95%以上、99%以上以上としても良い。そして、この冷間加工工程は、時効工程の前処理として別途行われても、または、素材または製品の成形(例えば、仕上げ加工)を目的として行われても良い。なお、冷間加工率は、S0:冷間加工前の断面積、S:冷間加工後

の断面積として、

冷間加工率 X=(S0-S)/S0 ×100(%) で定義される。

【0047】また、「冷間」とは、チタン合金の再結晶温度(再結晶を起す最低温度)よりも十分低温であることを意味する。再結晶温度は、組成により変化するが、概ね600℃程度であり、本発明の製造方法では、常温~300℃の範囲で冷間加工を行うと良い。このように本発明に係るチタン合金は、冷間加工性に優れ、冷間加工を施すことで、その材料特性や機械的特性が改善される傾向にある。従って、本発明に係るチタン合金は、冷間加工製品に適する材料である。また、本発明の製造方法は、冷間加工製品に適する製造方法である。

### 【0048】(2)時効処理工程

時効処理工程は、冷間加工材に時効処理を施す工程である。この時効処理工程を施すとにより、高弾性変形能で高引張弾性限強度のチタン合金が得られることを本発明者は新たに見出した。但し、時効処理を施す前に、再結晶温度以上での溶体化処理を行うと、冷間加工によりチタン合金内に付与された加工歪の影響が喪失されるため、好ましくない。

【0049】この時効処理条件には、(a)低温短時間時効処理(150~300℃)と、(b)高温長時間時効処理(300~600℃)がある。前者の場合、引張弾性限強度を向上させつつ、平均ヤング率を維持または低下させることができる。その結果、高弾性変形能のチタン合金を得ることができる。後者の場合、平均ヤング率が引張弾性限強度の上昇に伴って多少上昇し得るが、それでも95GPa以下であり、その上昇レベルは非常に低い。従って、この場合でも、高弾性変形能のチタン合金が得られる。

【0050】さらに、本発明者は、膨大な数の試験を繰返すことにより、その時効処理工程が、処理温度 $150\sim600$ ℃の範囲で、次式に基づいて処理温度(T℃)と処理時間(t 時間)とから決定されるパラメータ(P)が8.0 $\sim$ 18.5となる工程であると、好ましいことを見出した。

 $P = (T+273) \cdot (20+1 \circ g 10t) / 100$ 

このパラメータPは、ラルソン・ミラー(LarsonーMiller)パラメータであり、熱処理温度と熱処理時間との組合せで決まり、本発明の時効処理(熱処理)条件を指標するものである。

【0051】このパラメータPが8.0未満では、時効処理を施しても、好ましい材料特性の向上が得られず、パラメータPが18.5を超えると、引張弾性限強度の低下、平均ヤング率の上昇または弾性変形能の低下を招き得る。さらに、時効処理工程は、前記処理温度が150 $\sim$ 30 $\sim$ 0節囲でパラメータPが8.0 $\sim$ 12.0であり、得られたチタン合金の引張弾性限強度が10

00MPa以上、弾性変形能が2.0%以上、平均ヤン グ率が75GPa以下であると好適である。

【0052】また、時効処理工程は、前記処理温度が300~450~の範囲でパラメータPが12.0~14.5であり、前記チタン合金の引張弾性限強度が1400MPa以上、弾性変形能が1.6%以上、平均ヤング率が95GPa以下であると好適である。パラメータPをより適切な範囲とする処理温度と処理時間とを選定することにより、一層高弾性変形能で高引張弾性限強度のチタン合金が得られる。なお、特に断らない限り、「 $x\sim y$ 」という数値範囲は、下限値xと上限値yとを

「x〜y」という数値範囲は、下限値xと上限値yとを 含むものである(以下、同様)。

#### 【0053】(3)原料粉末

②本発明に係る混合法を用いる場合、少なくともチタンとVa族元素とを含む原料粉末が必要である。所望するチタン合金の組成や特性に応じて、前述した種々の元素を含有する原料粉末を使用できる。前述したように、原料粉末は、チタンとVa族元素とに加えて、Zr、Hf、Scまたは、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、Fe、Sn、Al、〇、C、NおよびBの少なくとも一種以上の元素を含むと好適である。

【0054】このような原料粉末は、純金属粉末でも合金粉末でも良い。原料粉末には、例えば、スポンジ粉末、水素化脱水素粉末、水素化粉末、アトマイズ粉末などを使用できる。粉末の粒子形状や粒径(粒径分布)などは、特に限定されるものではなく、市販の粉末をそのまま用いることができる。もっとも、原料粉末は、コストや焼結体の緻密性の観点から、平均粒径が100μm以下であると、好ましい。さらに、粉末の粒径が45μm(#325)以下であれば、より緻密な焼結体を得やすい

【0055】②本発明に係るHIP法を用いた場合、混合法と同様に素粉末からなる混合粉末を利用しても良いが、所望の合金組成を有する合金粉末そのものを原料粉末として使用しても良い。そして、本発明に係るチタン合金の組成をもつ原料粉末は、例えば、ガスアトマイズ法や、REP法(回転電極法)、PREP法(プラズマ回転電極法)、あるいは溶解法により製造されたインゴットを水素粉砕やMA法(機械的合金化法)等により製造できる。

## 【0056】(4)混合工程

混合工程は、原料粉末を混合する工程である。この混合工程により、原料粉末が均一に混合され、マクロ的に均一なチタン合金が得られる。原料粉末の混合には、V型混合機、ボールミル及び振動ミル、高エネルギーボールミル (例えば、アトライター) 等を使用できる。

## 【0057】(5)成形工程

成形工程は、混合工程後に得られた混合粉末を所定形状 の成形体に成形する工程である。所定形状の成形体が得 られるため、その後の加工工数低減を図れる。なお、成 形体は、板材や棒材等の素材形状をしていても、最終製品の形状をしていても、また、それらに至る前の中間品の形状をしていても良い。また、焼結工程後にさらに加工を施す場合はビレット形状等でもよい。成形工程には、例えば、金型成形、CIP成形(冷間静水圧プレス成形)、RIP成形(ゴム静水圧プレス成形)等を用いることができる。特に、CIP成形を行う場合、例えば、その成形圧力を200~400MPaとすると良い。

#### 【0058】(6)充填工程

充填工程は、前述の原料粉末を所定形状の容器に充填する工程であり、熱間静水圧法(HIP法)を用いるために必要となる。その容器の内側形状は、所望の製品形状に対応させても良い。また、容器は、例えば、金属製でも、セラミック製でも、ガラス製でもよい。また、真空脱気して、原料粉末を容器に充填、封入するとよい。

### 【0059】(7) 焼結工程

焼結工程は、前記成形工程後の成形体を加熱して焼結させるか、または、充填工程後の容器中の該原料粉末を、熱間静水圧法により焼結させる工程である。このときの処理温度(焼結温度)は、チタン合金の融点よりもかなり低いため、本発明の製造方法によれば、溶解法のような特殊な装置を必要とせず、経済的にチタン合金を製造できる。

【0060】①混合法の場合、真空又は不活性ガスの雰囲気中で成形体を焼結させることが好ましい。また、処理温度は、合金の融点以下で、各成分元素が十分に拡散する温度域で行われることが好ましい。例えば、その処理温度を1200℃~1600℃とすると、好ましい。また、チタン合金の緻密化と生産性の効率化を図る上で、処理温度を1200~1600℃とし処理時間を0.5~16時間とすると、一層好適である。

【0061】②HIP法の場合、拡散が容易で原料粉末の変形抵抗が小さく、かつ容器と反応しにくい温度領域で行われることが好ましい。例えば、その温度範囲を900℃~1300℃とすると良い。また、成形圧力は、充填粉末が十分にクリープ変形できる圧力であると好ましく、例えば、その圧力範囲を50~200MPa(500~2000気圧)とすると良い。HIPの処理時間は、原料粉末が十分にクリープ変形して緻密化し、かつ、合金成分が粉末間で拡散できる時間が好ましい。例えば、その時間を1時間~10時間とすると良い。

【0062】また、HIP法の場合、混合法で必要な混合工程、成形工程を必ずしも必要とせず、いわゆる合金粉末法も可能となる。従って、この場合、前述したように、使用できる原料粉末の種類も広がり、二種以上の純金属粉末や合金粉末を混合した混合粉末のみならず、所望の合金組成そのものをもつ合金粉末を原料粉末として使用することができる。また、HIP法を用いると、緻密な焼結チタン合金を得ることもでき、製品形状が複雑

であってもネットシェイプが可能となる。

## 【0063】(8)熱間加工工程

熱間加工工程は、混合法において、焼結工程後の焼結体の組織を緻密化させる工程である。焼結工程後の焼結体のままでは、空孔等が多い。熱間加工を施すことにより、この空孔の低減等を図れ、緻密な焼結体とすることができる。そして、熱間加工工程を行うことにより、チタン合金の引張弾性限強度の向上を図れる。従って、前記チタン合金原材は、さらに、前記焼結工程後に得られる焼結体へ熱間加工を加える熱間加工工程を経て製造されると好適である。

【0064】熱間加工とは、再結晶温度以上での塑性加工を意味し、例えば、熱間鍛造、熱間圧延、熱間スエージ、熱間コイニング等がある。熱間加工工程は、加工温度を600~1100℃とする工程であると好適である。この温度は、加工する焼結体自体の温度である。600℃未満では、変形抵抗が高く、熱間加工工程が困難であって歩留まりの低下を招く。一方、1100℃を超えて熱間加工を行うと、結晶粒が粗大化して好ましくない。この熱間加工工程により、製品の形状を概略的に形成することもできる。また、焼結体の組織中の空孔量を調整して、チタン合金のヤング率、強度、密度等を調整することもできる。

【0065】(チタン合金の用途)本発明のチタン合金は、高弾性、高強度であるため、その特性にマッチする製品に幅広く利用できる。また、優れた冷間加工性も備えるため、冷間加工製品に本発明のチタン合金を利用すると好適である。中間焼鈍等を介在させずに加工割れ等を著しく低減させて、歩留り向上を図れるからである。形状的に切削加工等が必要と考えられていた従来の製品に、本発明のチタン合金を用いて冷間成形等を行うと、そのチタン製品の量産化、低コスト化を図り易い。そして、その際に本発明の製造方法が有効となる。

【0066】本発明のチタン合金を利用できる具体例を挙げると、産業機械、自動車、バイク、自転車、家電品、航空宇宙機器、船舶、装身具、スポーツ・レジャ用品、生体関連品、医療器材、玩具等がある。例えば、自動車の(コイル)スプリングに本発明のチタン合金を用いると、高弾性変形能(低ヤング率)故に、従来のバネ鋼製スプリングに比較して、巻き数を著しく低下させることができる。さらに、その巻数低減に加え、本発明のチタン合金は比重がバネ鋼の70%程度であるために、大幅な軽量化が実現できる。

【0067】また、装身具の一つである眼鏡フレームに本発明のチタン合金を用いると、その高弾性変形能により、蔓部分等が撓み易くなり、顔によくフィットする。さらに、その眼鏡は、衝撃吸収性や形状の復元性にも優れたものとなる。さらに、本発明のチタン合金は、冷間加工性に優れるため、細線材から眼鏡フレーム等への成形が容易であり、歩留り向上も図れる。また、スポーツ

・レジャ用品の一つであるゴルフクラブに本発明のチタン合金を用いると、そのシャフトはしなり易くなり、ゴルフボールへ伝達される弾性エネルギーが増して、ゴルフボールの飛距離の向上が期待できる。

【0068】また、ゴルフクラブのヘッド、特にフェース部分が本発明のチタン合金からなると、その高弾性変形能(低ヤング率)と高引張弾性限強度に伴う薄肉化とにより、ヘッドの固有振動数を従来のチタン合金に比べて著しく低減できる。従って、そのヘッドを備えるゴルフクラブは、ゴルフボールの飛距離を相当伸ばすこととなる。なお、ゴルフクラブに関する理論は、例えば、特公平7-98077号公報や国際公開WO98/46312号公報等に開示されている。その他、ゴルフクラブに本発明のチタン合金を用いれば、ゴルフクラブの打感等も向上させることが可能であり、ゴルフクラブの設計自由度を著しく拡大させることができる。

【0069】また、医療分野では、人工骨、人工関節、人工移植片、骨の固定具等の生体内に配設されるものや医療器械の機能部材(カテーテル、鉗子、弁等)等に本発明のチタン合金を利用できる。例えば、人工骨が本発明のチタン合金からなると、その人工骨は人骨に近い高弾性変形能をもち、人骨との均衡が図られて生体適合性に優れると共に、骨として十分な高引張弾性限強度も有する。また、本発明のチタン合金は、制振材にも適する。 $E=\rho V^2$  ( $E: + v \to f^2$   $= v \to f^2$  =

【0070】その他、素材(線材、棒材、角材、板材、 箔材、繊維、織物等)、携帯品(時計(腕時計)、バレ ッタ(髪飾り)、ネックレス、ブレスレット、イアリン グ、ピアス、指輪、ネクタイピン、ブローチ、カフスボ タン、バックル付きベルト、ライター、万年筆のペン 先、万年筆用クリップ、キーホルダー、鍵、ボールペ ン、シャープペンシル等)、携帯情報端末(携帯電話、 携帯レコーダ、モバイルパソコン等のケース等)、エン ジンバルブ用のスプリング、サスペンションスプリン グ、バンパー、ガスケット、ダイアフラム、ベローズ、 ホース、ホースバンド、ピンセット、釣り竿、釣り針、 縫い針、ミシン針、注射針、スパイク、金属ブラシ、椅 子、ソファー、ベッド、クラッチ、バット、各種ワイヤ 類、各種バインダ類、書類等クリップ、クッション材、 各種メタルシール、エキスパンダー、トランポリン、各 種健康運動機器、車椅子、介護機器、リハビリ機器、ブ ラジャー、コルセット、カメラボディー、シャッター部 品、暗幕、カーテン、ブラインド、気球、飛行船、テン ト、各種メンブラン、ヘルメット、魚網、茶沪し、傘、 消防服、防弾チョッキ、燃料タンク等の各種容器類、タ イヤの内張り、タイヤの補強材、自転車のシャシー、ボ ルト、定規、各種トーションバー、ゼンマイ、動力伝動

ベルト(CVTのフープ等)等の、各種分野の各種製品に本発明のチタン合金は利用され得る。なお、本発明に係るチタン合金およびその製品は、前述した本発明の製造方法に限らず、鋳造、鍛造、超塑性成形、熱間加工、冷間加工、焼結、HIP等、種々の製造方法により製造され得る。

#### [0071]

【実施例】以下に、本発明のチタン合金およびその製造 方法に係る種々の実施例を挙げて本発明をより具体的に 説明する。

(試料の製造)第1~4実施例(試料No. 1~19)のチタン合金は、表1に示すように、30~60%のVa族元素とTiとを組成にもち、冷間加工工程と時効処理工程とを施して、次にように製造されたものである。 ①原料粉末として、市販の水素化・脱水素Ti粉末(一#325、一#100)、ニオブ(Nb)粉末(一#325)、バナジウム(V)粉末(一#325)、タンタル(Ta)粉末(一#325)を用意した。これらの各粉末を表1の組成割合となるように配合し、アトライタまたはボールミルを用いて混合した(混合工程)。なお、表1に示した合金組成の単位は質量百分率(%)であり、残部はチタンである。

【0072】**②**この混合粉末を圧力400MPaでCIP成形(冷間静水圧成形)して、 $\phi$ 40×80mmの円柱形状の成形体を得た(成形工程)。

③成形工程後に得られた成形体を、5×10<sup>-3</sup>Paの真空中で、表1に示す処理温度と処理時間(焼結工程条件)の下で焼結させて焼結体を得た(焼結工程)。

④この焼結体を $700\sim1150$ ℃の大気中で熱間鍛造して $\phi15$ mmの丸棒とした(熱間加工工程)。

【0073】⑤これに、表1に示す冷間加工率の冷間スエージ加工を施して冷間加工材(供試材)を得た(冷間加工工程)。

⑥さらに、この冷間加工材に、Arガス雰囲気の加熱炉中で時効処理を施した(時効処理工程)。

【0074】(実施例毎の説明)次に、各実施例または各試料ごとの具体的な製造条件を説明する。

(1)第1実施例(試料No.1~7)

本実施例は、表1に示すように、Ti-30Nb-10Ta-52r(%は省略:以下同様)の組成をもつ混合粉末からなる成形体に、1300℃×16時間の焼結工程を施して焼結体とし、この焼結体に上記熱間加工工程と冷間加工率87%の冷間加工工程を施した後、得られた冷間加工材に、表1に示す種々の条件の時効処理工程を加えたものである。

【0075】(2)第2実施例(試料No.8~10)本実施例は、第1実施例と同じ組成をもつ合金に、表1に示す異なる条件の焼結工程と冷間加工工程とを施した後、各試料に同条件の時効処理工程を加えたものである。

【0076】(3)第3実施例(試料No. 11~17)

本実施例は、表1に示す異なる組成をもつ合金に、表1 に示す異なる条件の焼結工程と冷間加工工程とを施した 後、各試料毎に異なる条件の時効処理工程を加えたもの である。

【0077】(4)第4実施例(試料No. 18、19)

本実施例は、第1実施例または第2実施例の各試料に対して、含有酸素量を表1に示すように変更したものである。焼結工程、冷間加工工程および時効処理工程の条件は、第1実施例または第2実施例とほぼ同様である。この第4実施例の結果から、酸素が低ヤング率と高強度(高弾性)とを図る上で有効な元素であることが解る。【0078】(5)比較例(試料No.C1~C4)比較例として、表1に示すような、組成や工程条件からなる試料No.C1~C4を製造した。試料No.C1は、熱間加工材のままで、冷間加工工程および時効処理工程を加えなかったものである。試料No.C2は、熱間加工材に冷間加工を施さずにパラメータPの値が低い時効処理工程を加えたものである。試料No.C3は、冷間加工材にパラメータPの値が高い時効処理工程を加

えたものである。試料No.C4は、溶解法により製造 したVa族元素が30%未満のインゴットに、時効処理 工程を加えたものである。

【0079】(材料特性の測定)上述した各試料の材料特性を以下に示す方法で求めた。各試料について、インストロン試験機を用いて引張試験を行い、荷重と伸びとを測定して、応力ー歪み線図を求めた。インストロン試験機とは、インストロン(メーカ名)製の万能引張試験機であり、駆動方式は電気モータ制御式である。伸びは試験片の側面に貼り付けたひずみゲージの出力から測定した。

【0080】 引張弾性限強度と引張強度とは、その応力 - 歪み線図に基づいて前述した方法により求めた。弾性 変形能は、引張弾性限強度に対応する伸びを応力-歪み 線図から求めた。平均ヤング率は、前述したように、そ の応力-歪み線図に基づいて得られる、引張弾性限強度 の1/2に相当する応力位置での傾き(曲線の接線の傾 き)として求めた。伸びは、その応力-歪み線図から求 めた破断伸びである。前述の各試料について求めたこれ らの測定結果を表1に併せて示した。

[0081]

【表1】

|            | 双   | 合金組成                   | 焼結       | 条件        | ·<br>西<br>田<br>田<br>田 | 時効処理         | 理条件        | ۳,۲      | セセガインが研            | 引張彈性閥強度 | 弹性<br>変形能 | 引張強度   | ນ#  | 雄岩              |
|------------|-----|------------------------|----------|-----------|-----------------------|--------------|------------|----------|--------------------|---------|-----------|--------|-----|-----------------|
|            | ğ   | (質量%)                  | 温度 (プC)  | 麻<br>(hr) | (%)                   | 温度<br>(°C)   | 時間<br>(hr) | يِّ ۵    | (GP <sub>a</sub> ) | (MPa)   | (%)       | (MPa)  | (%) |                 |
|            | -   | Ti-30Nb-10Ta-5Zr       | 1300     | 16        | 87                    | 150          | 1          | 8.5      | 51                 | 1034    | 2.0       | 1077   | =   | 酸素量0.25%        |
| 1          | 7   | -                      | -        | +         | <b></b>               | 200          | 0.5        | 9.3      | 49                 | 1047    | 2.1       | 1085   | 12  | 酸素量0.27%        |
| <b>E</b> – | ~   | <b>←</b>               | -        | -         | ←-                    | 250          | 12         | 11.0     | 20                 | 1020    | 2.0       | 1063   | 13  | 酸素量0.23%        |
| 笑描         | 4   | -                      | -        | -         | -                     | 300          | 1          | 11.5     | 20                 | 1083    | 2.2       | 1128   | 6   | 酸素量0.26%        |
| 変          | ro. | <b>←</b>               | -        | <b>←</b>  | -                     | <b>←</b>     | 24         | 12.3     | 87                 | 1476    | 1.7       | 1529   | 4   | <b>酸秦量0.22%</b> |
| •          | ۰   | <b>-</b>               | -        | <b>←</b>  | <b>←</b>              | 400          | -          | 14.4     | 98                 | 1483    | 1.1       | 1540   | 1   | 發素量0.25%        |
|            | _   | <b>-</b>               | -        | <b>+</b>  | +                     | 200          | -          | 15.5     | 62                 | 696     | 1.6       | 999    | 13  | 酸素量0.23%        |
| ある         | ∞   | Ti-30Nb-10Ta-5Zr       | 1300     | 4         | 80                    | 350          | 12         | 13.1     | 32                 | 1458    | 1.7       | 1502   | 4   | 發素量0.22%        |
| 実 選        | 9   | <b></b>                | 1260     | 8         | 95                    | <b>—</b>     | <b>—</b>   | 13.1     | 82                 | 1481    | 1.7       | 1541   | 4   | 酸素量0.27%        |
| 85         | 위   | ←                      | +        | 2         | <b>—</b>              | Ļ            | <b>-</b>   | 13.1     | 79                 | 1447    | 8.        | 1507   | 62  | 酰素量0.23%        |
|            | =   | Ti-23Nb-4Ta-18Zr-5V    | 1300     | 8         | 91                    | 550          | 2          | 16.7     | 19                 | 1164    | 1.7       | 1210   | 6   | 酸素量0.27%        |
|            | 42  | Ti-25Nb-6Ta-2Zr-3V-3Hf | 1450     | 4         | Į.                    | 400          | 12         | 14.2     | 18                 | 1421    | 1.8       | 1487   |     | 磁素量0.30%        |
| 度の         | 5   | Ti-30Nb-4Ta-10Zr-6V    | 1400     | 2         | +                     | 250          | 0.5        | 10.3     | 56                 | 1013    | 1.8       | 1094   | =   | 路来母0.29%        |
| 聚搖         | 14  | Ti-12Nb-30Ta-7Zr-2V    | 1300     | 16        | +                     | 400          | 24         | 14.4     | 88                 | 1720    | 2.1       | 1795   | 5   | 酸素量0.31%        |
| 髰          | 15  | Ti-37Nb-3Ta-3Zr        | 130      | 4         | 87                    | <b>←</b>     |            | 10.5     | 51                 | 1081    | 2.1       | 1124   | 6   | 酸素量0.23%        |
|            | 16  | Ti-35Nb-3Ta-9Zr        | -        | 4         | -                     | 350          | 12         | 13.1     | 82                 | 1441    | 1.8       | 1501   | 5   | 酸素量0.22%        |
| 4          | =   | Ti-35Np-9Zr            | -        | 4         | <b>←</b>              | -            | <b>←</b>   | 13.1     | 85                 | 1505    | 1.8       | , 1555 | 4   | 酸素量0.25%        |
| 東 旗        | 18  | Ti-30Nb-10Ta-5Zr       | <u>5</u> | 9         | 9                     | 350          | 12         | 13.1     | 98                 | 1552    | 1.8       | 1593   | 7   | 酸素量0.41%        |
| 156        | 19  | <b>+</b>               | -        | -         | <b>←</b>              | <del>-</del> | <b>+</b>   | <b>—</b> | 88                 | 1573    | 1.8       | 1610   | 5   | 發表置0.55%        |
|            | 5   | Ti-30Nb-10Ta-5Zr       | 1300     | 16        | ı                     | i            | ı          | -        | 99                 | 754     | =         | 785    | 1   | 時効処理なし          |
| 开数         | 22  | <b>—</b>               | <b>←</b> | <b>.</b>  | ı                     | 90           | 4          | 6.7      | 88                 | 769     | =         | 793    | 12  | 低P值処理材          |
| 壑          | ខ   | Ti-30Nb-10Ta-5Zr       | -        | -         | 87                    | 006          | -          | 23.5     | 65                 | 872     | 1.3       | 913    | 19  | 高P值処理材          |
|            | 2   | Ti-13Nb-13Zr           | 1        | ı         | 1                     | 450          | 4          | 14.9     | 81                 | 864     | =         | 994    | 82  | 別の組成材           |

## 【0082】(評価)

## ◎引張弾性限強度または引張強度

実施例と比較例とを対比すると、適当な冷間加工と時効処理を施すことにより、引張弾性限強度または引張強度が250~800MPa程度上昇していることが解る。

【0083】②平均ヤング率または弾性変形能

平均ヤング率は、時効処理を加えることにより、多少の 上昇を伴う場合もあるが、いずれの場合も平均ヤング率 が90GPa以下であり、時効処理条件を適切に選択す ることで、平均ヤング率を抑制できることが解った。また、強度の向上と平均ヤング率の抑制とにより、弾性変形能も1.6%以上の大きな値を示し、高弾性変形能で高引張弾性限強度のチタン合金が得られることが確認できた。

## [0084]

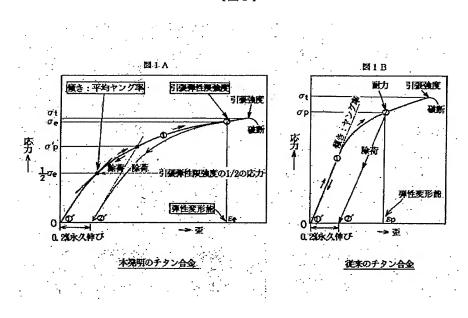
【発明の効果】このように本発明のチタン合金によれば、高弾性変形能で高引張弾性限強度であるため各種製品に幅広く利用でき、冷間加工性にも優れるためそれら

の生産性向上も図れる。また、本発明のチタン合金の製造方法によれば、そのようなチタン合金を容易に得ることができる。

【図1】応力-歪み線図を模式的に示した図であり、同図Aは本発明に係るチタン合金のものであり、同図Bは 従来のチタン合金のものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】



## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> |      | 識別記号 | FΙ      |      | テーマコード(参考) |
|----------------------------|------|------|---------|------|------------|
| C22F                       | 1/00 | 628  | C 2 2 F | 1/00 | 628        |
|                            |      | 630  |         |      | 630A       |
|                            |      | 673  |         |      | 673        |
|                            |      | 682  |         |      | 682        |
|                            |      | 683  |         |      | 683        |
|                            |      | 684  |         |      | 684        |
|                            |      | 685  |         |      | 685Z       |
|                            |      | 686  |         |      | 686A       |
|                            |      | 691  |         |      | 691B       |
|                            |      |      |         |      | 691C       |
|                            |      | 694  |         |      | 694A       |
|                            |      |      |         |      | 694B       |

## (72)発明者 西野 和彰

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1株式会社豊田中央研究所内

## (72)発明者 齋藤 卓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1株式会社豊田中央研究所内 Fターム(参考) 4K018 AA06 BA03 BC12 CA23 DA32 EA44 FA08 KA25